

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 6 月 20 日 (20.06.2002)

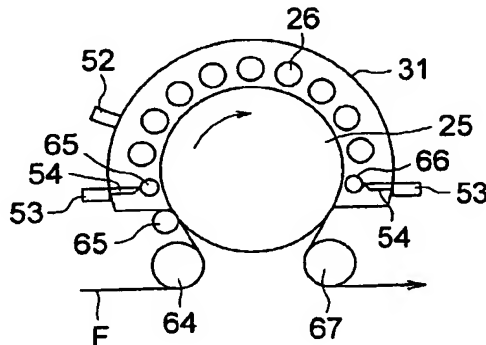
PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/48428 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C23C 16/505, G02B 1/10 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 福田和浩 (FUKUDA, Kazuhiro) [JP/JP]. 近藤慶和 (KONDO, Yoshikazu) [JP/JP]. 村上 隆 (MURAKAMI, Takashi) [JP/JP]. 岩丸俊一 (IWAMARU, Shunichi) [JP/JP]. 村松由海 (MURAMATSU, Yumi) [JP/JP]. 辻 稔夫 (TSUJI, Toshio) [JP/JP]; 〒191-8511 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/10666
- (22) 国際出願日: 2001 年 12 月 6 日 (06.12.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
- (30) 優先権データ:
特願 2000-377044 2000 年 12 月 12 日 (12.12.2000) JP
特願 2001-175475 2001 年 6 月 11 日 (11.06.2001) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカ株式会社 (KONICA CORPORATION) [JP/JP]; 〒163-0512 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号 Tokyo (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR FORMING THIN FILM, ARTICLE HAVING THIN FILM, OPTICAL FILM, DIELECTRIC COATED ELECTRODE, AND PLASMA DISCHARGE PROCESSOR

(54) 発明の名称: 薄膜形成方法、薄膜を有する物品、光学フィルム、誘電体被覆電極およびプラズマ放電処理装置



(57) Abstract: A method for forming a thin film wherein two kinds of opposed electrodes are supplied with a power of 1W/cm² of more at a high-frequency voltage exceeding 100 kHz under a pressure equal or approximate to the atmospheric pressure, a discharge is caused, a reactive gas is changed to a plasma, substrate is exposed to the plasma, and thereby a thin film is formed over the substrate.

/続葉有/

WO 02/48428 A1



(57) 要約:

大気圧または大気圧近傍の圧力下において、対向する２種の電極間に、１００kHzを越えた高周波電圧で、且つ、 1 W/cm^2 以上の電力を供給して放電させることにより、反応性ガスをプラズマ状態とし、基材を前記プラズマ状態の反応性ガスに晒すことによって、前記基材上に薄膜を形成する薄膜形成方法である。

明 細 書

薄膜形成方法、薄膜を有する物品、光学フィルム、
誘電体被覆電極およびプラズマ放電処理装置

5

技術分野

本発明は、高機能な各種薄膜を形成する薄膜形成方法、前記薄膜を有する物品、前記薄膜が反射防止膜である光学フィルム、前記薄膜を形成するのに適した誘電体被覆電極および該電極を有するプラズマ放電処理装置に関し、更に詳しくは、大気
10 圧または大気圧近傍の圧力下において反応性ガスをプラズマ状態にし、基材を前記プラズマ状態の反応性ガスに晒すことにより、前記基材上に薄膜を形成する薄膜形成方法、前記薄膜を有する物品、光学フィルム、誘電体被覆電極およびプラズマ放電処理装置に関する。

15 背景技術

一例に過ぎないが、LSI、半導体、表示デバイス、磁気記録デバイス、光電変換デバイス、ジョセフソンデバイス、太陽電池、光熱変換デバイス等の各種製品には、基材上に高機能性の薄膜を設けた材料が多数用いられている。

これら高機能性の薄膜とは、例えば、電極膜、誘電体保護膜、半導体膜、透明導
20 電膜、エレクトロクロミック膜、蛍光膜、超伝導膜、誘電体膜、太陽電池膜、反射防止膜、耐摩耗性膜、光学干渉膜、反射膜、帯電防止膜、導電膜、防汚膜、ハードコート膜、下引き膜、バリア膜、電磁波遮蔽膜、赤外線遮蔽膜、紫外線吸収膜、潤

滑膜、形状記憶膜、磁気記録膜、発光素子膜、生体適合膜、耐食性膜、触媒膜、ガスセンサ膜、装飾膜等のことである。

従来、このような高機能性の薄膜は、塗布に代表される湿式製膜法か、あるいは、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等の真空を用いた乾式製膜法によって、形成されている。

塗布は、生産性が高い点で有用であるが、薄膜を構成する材料を溶媒に溶解あるいは分散した塗布液としなければならないため、当該溶媒が薄膜中に残存したり、膜厚の均一性を保つことが難しい等、あまり高機能の薄膜形成には向いているとは言えない。また、塗布後の乾燥工程において、塗布液から蒸発した有機溶剤等の溶媒が環境に負荷を与えるという問題も含んでいる。

一方、上記真空を用いた乾式製膜法は、高精度の薄膜が形成出来るため、高機能性の薄膜を形成するには好ましい方法である。しかし、乾式製膜法に用いる真空装置は、被処理基材が大きくなると、装置が非常に大型化し、値段も高額になる他、真空排気にも膨大に時間を費やし、生産性が上げられないというデメリットが大きい。

上記、塗布による高機能な薄膜が得にくいデメリット、および、真空装置を用いることによる低生産性のデメリットを克服する方法として、大気圧または大気圧近傍の圧力下で放電し、反応性ガスをプラズマ励起し、基材上に薄膜を形成する方法が特開平11-133205号、特開2000-185362号、特開平11-61406号、特開2000-147209号、同2000-121804号等に記載されている（以下、大気圧プラズマ法とも称する）。これら公報に開示される大気圧プラズマ法は、対向する電極間に、パルス化され、周波数が0.5～100k

Hz であり、且つ、電界の強さが $1 \sim 100 \text{ V/cm}$ の電界を印加し、放電プラズマを発生させるというものである。

しかしながら、上記公報に開示される大気圧プラズマ法を適用しても、微少面積への薄膜形成は可能であるが、大面積への均一製膜は困難であることがわかった。

- 5 また、高機能性の薄膜に要求される性能を十分に満たしているとは言えないことがわかった。そこで、上記記載のような種々の薄膜形成に関する問題点の解決が要望されていた。

- 本発明の目的は、上記問題点に鑑み、高機能性薄膜を、大面積へ均一に、生産性高く、且つ、高性能に形成する薄膜形成方法、該薄膜を有する物品、光学フィルム、
10 および、それを達成するための誘電体被覆電極およびプラズマ放電処理装置を提供することにある。

発明の開示

本発明の上記目的は、下記の各々の構成および方法により達成された。

- 15 (1) 大気圧または大気圧近傍の圧力下において、対向する電極間に、 100 kHz を越えた高周波電圧で、且つ、 1 W/cm^2 以上の電力を供給して放電させることにより、反応性ガスをプラズマ状態とし、基材を前記プラズマ状態の反応性ガスに晒すことによって、前記基材上に薄膜を形成することを特徴とする薄膜形成方法。
- 20 (2) 前記電極に供給するトータル電力が、 15 kW を越えることを特徴とする(1)に記載の薄膜形成方法。
- (3) 前記高周波電圧が、連続したサイン波であることを特徴とする(1)また

は（２）に記載の薄膜形成方法。

（４） 前記基材の薄膜を形成する面と、前記電極のうち少なくとも片側とを相対的に移動させることにより、前記基材上に薄膜を形成することを特徴とする（１）から（３）のいずれか１項に記載の薄膜形成方法。

5 （５） 前記基材を、前記電極間に位置させ、且つ、前記反応性ガスが前記電極間に導入されることにより前記基材上に薄膜を形成することを特徴とする（１）から（４）のいずれか１項に記載の薄膜形成方法。

（６） 前記電極の放電面の前記移動方向と直行する幅手方向の長さが、前記基材上の薄膜を形成する領域の前記幅手方向の長さと同じ、または、それ以上であることを特徴とする（４）または（５）に記載の薄膜形成方法。

（７） 前記電極の放電面の前記幅手方向の長さに対する前記移動方向の長さが、 10 分の 1 以上であることを特徴とする（６）に記載の薄膜形成方法。

（８） 前記電極の放電面積が 1000 cm^2 以上であることを特徴とする（７）に記載の薄膜形成装置。

15 （９） 前記電極の少なくとも片側の放電面は、誘電体を被覆した誘電体被覆電極であることを特徴とする（１）から（８）のいずれか１項に記載の薄膜形成方法。

（１０） 前記誘電体はセラミックスを溶射後、無機化合物にて封孔処理されたものであることを特徴とする（９）に記載の薄膜形成方法。

（１１） 前記セラミックスがアルミナであることを特徴とする（１０）に記載の
20 薄膜形成方法。

（１２） 前記封孔処理の無機化合物は、ゾルゲル反応により硬化して形成されたものであることを特徴とする（１０）または（１１）に記載の薄膜形成方法。

(13) 前記ゾルゲル反応が、エネルギー処理により促進されたことを特徴とする(12)に記載の薄膜形成方法。

(14) 前記エネルギー処理が、200℃以下の熱処理またはUV照射であることを特徴とする(13)に記載の薄膜形成方法。

5 (15) 前記封孔処理の無機化合物がゾルゲル反応後に60モル%以上のSiO_xを含有することを特徴とする(12)から(14)のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。

(16) 前記誘電体の空隙率が10体積%以下であることを特徴とする(9)から(15)のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。

10 (17) 前記誘電体の空隙率が8体積%以下であることを特徴とする(16)に記載の薄膜形成方法。

(18) 前記誘電体被覆電極は、耐熱温度が100℃以上であることを特徴とする(9)から(17)のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。

15 (19) 前記誘電体被覆電極は、前記導電性母材と前記誘電体の線熱膨張係数の差が $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする(9)から(18)のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。

(20) 前記誘電体の比誘電率が6～45であることを特徴とする(9)から(19)のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。

20 (21) 前記電極の少なくとも一方が冷却手段を有し、前記冷却手段は、前記電極の導電性母材内部に冷却水の通路を有し、該通路に冷却水を通して冷却する構成であることを特徴とする(1)から(20)のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。

(22) 前記基材が長尺フィルムであって、少なくとも前記対向する電極のうち

片側が前記長尺フィルムと接触し、且つ、前記長尺フィルムの搬送方向に回転するロール電極であり、前記ロール電極と対向する電極は、複数の電極群であることを特徴とする（１）から（２１）のいずれか１項に記載の薄膜形成方法。

（２３） 前記電極群のそれぞれが角柱型電極であることを特徴とする（２２）に記載の薄膜形成方法。

（２４） 前記ロール電極の前記基材と接触する面の表面が研磨処理されていることを特徴とする（２２）または（２３）に記載の薄膜形成方法。

（２５） 少なくとも前記ロール電極の前記基材と接触する面の表面粗さ R_{max} が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする（２４）に記載の薄膜形成方法。

（２６） 前記長尺フィルムに同伴して前記電極間に持ち込まれる同伴空気が１体積％未満であることを特徴とする（２２）から（２５）のいずれか１項に記載の薄膜形成方法。

（２７） 前記一つのロール電極および前記電極群に対し、少なくとも一つの電源が接続され、前記電源の供給できるトータル電力が 15 kW 以上であることを特徴とする（２２）から（２６）のいずれか１項に記載の薄膜形成方法。

（２８） 前記電極間に、前記反応性ガスと不活性ガスとを含有する混合ガスを導入し、前記混合ガスは、不活性ガスを $99.9\sim 90$ 体積％含有していることを特徴とする（１）から（２７）のいずれか１項に記載の薄膜形成方法。

（２９） 前記混合ガスが、アルゴンガスを 90 体積％以上含有することを特徴とする（２８）に記載の薄膜形成方法。

（３０） 前記混合ガスが、酸素、オゾン、過酸化水素、二酸化炭素、一酸化炭素、水素、窒素から選択される成分を $0.01\sim 5$ 体積％含有していることを特徴とす

る（２８）または（２９）に記載の薄膜形成方法。

（３１） 前記反応性ガスが、有機金属化合物および有機化合物から選択される成分を含有していることを特徴とする（１）から（３０）のいずれか１項に記載の薄膜形成方法。

５ （３２） 前記有機金属化合物がLi, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Ir, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi; Ce, Pr, Nd, Pm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選択される金属を含むことを特徴
10 とする（３１）に記載の薄膜形成方法。

（３３） 有機金属化合物が金属アルコキシド、アルキル化金属、金属錯体から選ばれることを特徴とする（３２）に記載の薄膜形成方法。

（３４） 前記薄膜が、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属硼化物から選ばれる化合物を含有することを特徴とする（１）から（３３）のいずれか１
15 項に記載の薄膜形成方法。

（３５） 前記薄膜が、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属硼化物から選ばれる化合物を含有することを特徴とする（３４）に記載の薄膜形成方法。

（３６） 前記薄膜が、金属酸化物を含有することを特徴とする（３５）に記載の薄膜形成方法。

20 （３７） 前記薄膜中の炭素含有率が、０．１～５質量％であることを特徴とする（３５）または（３６）に記載の薄膜形成方法。

（３８） 前記薄膜中の炭素含有率が、０．２～５質量％であることを特徴とする

(37) に記載の薄膜形成方法。

(39) 前記薄膜中の炭素含有率が、0.3～3質量%であることを特徴とする
(38) に記載の薄膜形成方法。

(40) 前記薄膜の膜厚が、0.1～1000nmであることを特徴とする(1)
5 から(39)のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。

(41) 前記薄膜が、電極膜、誘電体保護膜、半導体膜、透明導電膜、エレクト
ロクロミック膜、蛍光膜、超伝導膜、誘電体膜、太陽電池膜、反射防止膜、耐摩耗
性膜、光学干渉膜、反射膜、帯電防止膜、導電膜、防汚膜、ハードコート膜、下引
き膜、バリア膜、電磁波遮蔽膜、赤外線遮蔽膜、紫外線吸収膜、潤滑膜、形状記憶
10 膜、磁気記録膜、発光素子膜、生体適合膜、耐食性膜、触媒膜、ガスセンサ膜、装
飾膜から選択されるいずれかの薄膜であることを特徴とする(1)から(40)の
いずれか1項に記載の薄膜形成方法。

(42) 前記薄膜が、反射防止膜であることを特徴とする(41)に記載の薄膜
形成方法。

15 (43) 前記基材がセルロースエステルを材料として含有することを特徴とする
(20) に記載の薄膜形成方法。

(44) (1) から(43)のいずれか1項に記載の薄膜形成方法により形成さ
れた薄膜を基材上に有する物品。

(45) 反射防止膜を有する光学フィルムであることを特徴とする(44)に記
20 載の物品。

(46) 前記反射防止膜が、屈折率1.6～2.4の酸化チタンを主成分とする
高屈折率層と、屈折率1.3～1.5の酸化ケイ素を主成分とする低屈折率層とを

有することを特徴とする（４５）に記載の物品。

（４７） 前記高屈折率層の屈折率が２．２以上であることを特徴とする（４６）に記載の物品。

（４８） 基材上に金属酸化物を主成分とする薄膜を有する物品において、前記金属酸化物薄膜は炭素含有率が０．１～５質量％であることを特徴とする物品。

（４９） 前記金属酸化物を主成分とする薄膜は、前記金属酸化物薄膜は炭素含有率が０．２～５質量％であることを特徴とする（４８）に記載の物品。

（５０） 前記金属酸化物を主成分とする薄膜は、炭素含有率が０．３～３質量％であることを特徴とする（４９）に記載の物品。

（５１） 前記酸化金属は酸化チタンであることを特徴とする（４８）から（５０）のいずれか１項に記載の物品。

（５２） 前記酸化チタンを主成分とする薄膜の屈折率が２．２以上であることを特徴とする（５１）に記載の物品。

（５３） 前記酸化金属は酸化ケイ素であることを特徴とする（４８）から（５２）のいずれか１項に記載の物品。

（５４） 基材上に反射防止膜を有する光学フィルムにおいて、前記反射防止膜は、屈折率が２．２以上であって炭素含有率が０．１～５質量％の酸化チタンを主成分とする高屈折率層を有することを特徴とする光学フィルム。

（５５） 前記高屈折率層の炭素含有率が０．２～５質量％であることを特徴とする（５４）に記載の光学フィルム。

（５６） 前記高屈折率層の炭素含有率が０．３～３質量％であることを特徴とする（５５）に記載の光学フィルム。

(57) 前記反射防止膜は、さらに屈折率が1.3～1.5であって酸化ケイ素を主成分とする低屈折率層を有することを特徴とする(54)から(56)のいずれか1項に記載の光学フィルム。

5 (58) 前記基材がセルロースエステルを含有することを特徴とする(54)から(57)のいずれか1項に記載の光学フィルム。

(59) 前記基材が可塑剤を含有することを特徴とする(58)に記載の光学フィルム。

(60) 前記基材は、クリアハードコート層または防眩層をその表面に有することを特徴とする(58)から(59)に記載の光学フィルム。

10 (61) 導電性母材を誘電体で被覆した誘電体被覆電極において、前記誘電体の空隙率が10体積%以下であることを特徴とする誘電体被覆電極。

(62) 導電性母材を誘電体で被覆した誘電体被覆電極において、前記誘電体の空隙率が8体積%以下であることを特徴とする(61)に記載の誘電体被覆電極。

15 (63) 前記電極は、耐熱温度が100℃以上であることを特徴とする(61)または(62)に記載の誘電体被覆電極。

(64) 前記電極は、前記導電性母材と前記誘電体の線熱膨張係数の差が $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする(61)から(63)のいずれか1項に記載の誘電体被覆電極。

20 (65) 前記誘電体の厚みが、0.5～2mmであることを特徴とする(61)から(64)のいずれか1項に記載の誘電体被覆電極。

(66) 前記誘電体が、比誘電率6～45の無機化合物であることを特徴とする(61)から(65)のいずれか1項に記載の誘電体被覆電極。

(67) 前記誘電体は、セラミックスを溶射した後、さらに無機化合物で封孔処理されていることを特徴とする(61)から(66)のいずれか1項に記載の誘電体被覆電極。

5 (68) 前記セラミックスがアルミナを主成分とすることを特徴とする(67)に記載の誘電体被覆電極。

(69) 前記封孔処理の無機化合物は、ゾルゲル反応により硬化して形成されたものであることを特徴とする(67)または(68)に記載の誘電体被覆電極。

(70) 前記ゾルゲル反応が、エネルギー処理により促進されたことを特徴とする(69)に記載の誘電体被覆電極。

10 (71) 前記エネルギー処理が、200℃以下の熱処理またはUV照射であることを特徴とする(70)に記載の誘電体被覆電極。

(72) 前記封孔処理の無機化合物がゾルゲル反応後に60モル%以上のSiO_xを含有することを特徴とする(69)から(71)のいずれか1項に記載の誘電体被覆電極。

15 (73) 前記誘電体の表面が研磨処理によって表面仕上げをされていることを特徴とする(61)から(72)のいずれか1項に記載の誘電体被覆電極。

(74) 前記誘電体の表面粗さR_{max}が10 μm以下であることを特徴とする(73)に記載の誘電体被覆電極。

20 (75) 前記電極が、冷却手段を有し、前記冷却手段は、前記電極の導電性導電性母材内部に冷却水の通路を有し、該通路に冷却水を通して冷却する構成であることを特徴とする(61)から(74)のいずれか1項に記載の誘電体被覆電極。

(76) 前記電極が、角柱型であることを特徴とする(61)から(75)のい

ずれか 1 項に記載の誘電体被覆電極。

(77) 対向する電極間に基材を位置させ、大気圧または大気圧近傍の圧力下において、前記電極間に電圧を印加して放電させることにより、反応性ガスをプラズマ状態とし、前記基材を前記プラズマ状態の反応性ガスに晒すことによって、前記
5 基材上に薄膜を形成するプラズマ放電処理装置において、

前記対向する電極の少なくとも一方が(61)から(76)のいずれか 1 項に記載の誘電体被覆電極であることを特徴とするプラズマ放電処理装置。

(78) 前記基材が長尺フィルムであって、少なくとも前記対向する電極の一方が前記長尺フィルムと接触し、前記基材の搬送方向に回転する一つのロール電極で
10 あり、前記一つのロール電極と対向する電極は、前記誘電体被覆電極を複数配置した電極群であることを特徴とする(77)に記載のプラズマ放電処理装置。

(79) 前記ロール電極も前記誘電体被覆電極であることを特徴とする(78)に記載のプラズマ放電処理装置。

(80) 前記ロール電極の前記基材と接する面の表面粗さが $R_{max} 10 \mu m$ 以下であることを特徴とする(78)または(79)に記載のプラズマ放電処理装置。
15

(81) 前記電極の放電面積が $1000 cm^2$ 以上であることを特徴とする(77)から(80)のいずれか 1 項に記載のプラズマ放電処理装置。

(82) 前記電極の長さが、前記基材の長さより長いことを特徴とする(77)から(81)のいずれか 1 項に記載のプラズマ放電処理装置。

(83) 前記一つのロール電極および前記電極群に対し、少なくとも一つの電源が接続され、前記電源の供給できるトータル電力が $15 kW$ 以上であることを特徴とする(77)から(81)のいずれか 1 項に記載のプラズマ放電処理装置。
20

(84) 対向する電極間に基材を位置させ、大気圧または大気圧近傍の圧力下において、前記電極間に電圧を印加して放電させることにより、反応性ガスをプラズマ状態とし、前記基材を前記プラズマ状態の反応性ガスに晒すことによって、前記基材上に薄膜を形成するプラズマ放電処理装置において、

- 5 前記基材が長尺フィルムであって、少なくとも前記対向する電極のうち片側が前記長尺フィルムと接触し、且つ、前記長尺フィルムの搬送方向に回転するロール電極であり、

少なくとも前記ロール電極と対向する電極は、導電性母材が誘電体で被覆された誘電体被覆電極であり、

- 10 少なくとも前記ロール電極の前記基材と接触する面の表面粗さ R_{max} が $10\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするプラズマ放電処理装置。

(85) 前記ロール電極の前記基材と接触する面の表面が研磨処理されていることを特徴とする (84) に記載のプラズマ放電処理装置。

- 15 (86) 前記誘電体被覆電極が、(61) から (76) のいずれか1項に記載のプラズマ放電処理装置。

図面の簡単な説明

第1図は本発明の製造方法に用いられるプラズマ放電処理装置に設置されるプラズマ放電処理容器の一例を示す概略図である。

- 20 第2図は本発明の製造方法に用いられるプラズマ放電処理装置に設置されるプラズマ放電処理容器の一例を示す概略図である。

第3図は本発明に係るプラズマ放電処理に用いられる円筒型のロール電極の

一例を示す概略図である。

第4図は本発明に係るプラズマ放電処理に用いられる固定型の円筒型電極の一例を示す概略図である。

5 第5図は本発明に係るプラズマ放電処理に用いられる固定型の角柱型電極の一例を示す概略図である。

第6図は本発明の薄膜形成方法に用いられるプラズマ放電処理装置の一例を示す概念図である。

発明を実施するための最良の形態

10 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の薄膜形成方法においては、対向する電極間に、 100 kHz を越えた高周波電圧で、且つ、 1 W/cm^2 以上の電力（出力密度）を供給し、反応性ガスを励起してプラズマを発生させる。

15 本発明において、電極間に印加する高周波電圧の周波数の上限値は、好ましくは 150 MHz 以下である。

また、高周波電圧の周波数の下限値としては、好ましくは 200 kHz 以上、さらに好ましくは 800 kHz 以上である。

また、電極間に供給する電力の下限値は、好ましくは 1.2 W/cm^2 以上であり、上限値としては、好ましくは 50 W/cm^2 以下、さらに好ましくは 20 W/cm^2 以下である。尚、放電面積（ cm^2 ）は、電極において放電が起こる範囲の面積のことを指す。本発明のように、高い周波数で、且つ、高い出力密度でハイ
20 パワーの電圧を印加する場合には、片側の電極の放電面の総面積に相当する。この

総面積で、前記電極に接続した電源から供給されるトータル電力（W）を割り算すると、出力密度を算出することが出来る。

また、本発明において、特に大面積において均一な膜厚を得るには、一組の対向する電極に印加するトータル電力は、15 kWを越えることが好ましく、より好ましくは30 kW以上、さらに好ましくは50 kW以上である。発熱の観点からは、300 kW以下であることが好ましい。尚、トータル電力は、前記一組の電極に接続された電源から供給される電力（W）に相当する。前記一組の電極に対し、電源が2以上接続されている場合には、これら電源全ての供給電力を足し算した値である。具体的には、後述する図6のプラズマ放電処理装置において、ロール電極25と角柱型の電極群36を一組の対向する電極とし、それに接続された電源41から供給される電力のことになる。尚、図6においては、角柱型の電極36のロール電極25と対向する面を、印加電極側の放電面とすると、この放電面の面積の総和が放電面積となる。電極が図1のような円柱型の電極26のような場合には、円柱型の電極26のロール電極25への投影面積の総和が放電面積となる。

本発明のトータル電力の範囲を満たすには、放電面積がある程度大きいことが必要となってくる。

また、電極間に印加する高周波電圧は、断続的なパルス波であっても、連続したサイン波であっても構わないが、本発明の効果を高く得るためには、連続したサイン波であることが好ましい。

また、電極の放電面は、基材の薄膜を形成する面と向かい合わせに配置することが、均一でムラがなく、緻密な膜を形成するという本発明の目的に有利である。このため、基材は電極間に位置させることが好ましい。

また、電極の放電面の少なくとも一方向の長さは、基材上の薄膜を形成する領域の同方向の長さと同じか、または、それ以上であることが、高性能で、且つ、均一なムラのない薄膜を形成するのに好ましい。電極と相対的に基材を移動させて薄膜形成を行う場合には、この移動方向と直交する幅手方向について、電極の放電面の長さ、基材上の薄膜を形成する領域の長さとが同じ、またはそれ以上であることが好ましい。このように電極と相対的に基材を移動させて薄膜形成を行う方法によれば、電極と基材とを一方向に動かすだけで、大面積の製膜を、高速に行うことも可能である。図6のプラズマ放電処理装置においては、ロール電極25および角柱型の電極36の幅手方向（紙面に垂直な方向）における放電面の長さが、基材Fと同じか、それ以上ということである。図6においては、同じにしてある。

また、本発明の薄膜形成方法において、電極と相対的に基材を移動させて薄膜形成を行う場合には、電極の放電面の幅手方向の長さに対する、電極の放電面の移動方向の長さが、10分の1以上であることが好ましい。さらに好ましくは、5分の1以上、特に好ましくは2分の1以上である。これは電極の放電面の移動方向の長さが長い方が好ましいことを意味し、このようにすることで膜厚が均一で、ムラがなく、高性能な薄膜を形成できる。また、電極の移動方向の長さが長いということは、必然的に放電面積が大きくなり、トータル電力も大きくできる。

例えば、反射防止フィルムを製造する場合、幅100cmの長尺フィルムを基材とした例では、これを搬送しつつ薄膜を形成することになるが、このときの電極の放電面の搬送方向と直交する幅手方向の長さを100cmとすると、搬送方向の長さは10cm以上、好ましくは12.5cm以上、特に好ましくは30cm以上ということである。この放電面が基材上の薄膜を形成する面と対向しているとより好

ましい。前記観点から、電極の放電面積は、 1000 cm^2 以上であることが好ましい。より好ましくは、 1300 cm^2 以上、更に好ましくは 1800 cm^2 以上、特に好ましくは 3000 cm^2 以上である。

上記述べたようなハイパワーの電界を、大面積に印加することによって、緻密で、
5 膜厚均一性が高く、ムラのない高性能な薄膜を、生産効率高く得ることが可能であることを本発明者らは見いだしたものである。発明者らは、この優れた効果は、上記放電方法をとることにより、高密度プラズマを、大面積にわたって均一に発生させることが可能となったことに起因していると推定している。

本発明においては、大気圧または大気圧近傍の圧力下において、このようなハイ
10 パワーの電界を、大面積の電極に印加しても、均一な放電状態を保つことができる高耐久電極をプラズマ放電処理装置に採用する必要がある。

このような電極としては、金属等の導電性母材上の少なくとも放電面に誘電体を被覆したものであることが好ましい。少なくとも対向する印加電極とアース電極の
15 どちらか片側に誘電体を被覆すること、好ましくは、印加電極とアース電極の両方に誘電体を被覆することである。

誘電体被覆電極は、金属等の導電性母材と、セラミックスやガラス等の誘電体素材の複合部品であり、供給する電力、特にトータル電力が大きい場合には、誘電体の脆弱な部分から破壊されやすく、安定したプラズマ放電を維持することが難しい。特に、大きい放電面積を有する誘電体被覆電極においては、それが顕著であり、本
20 発明のハイパワーを用いる薄膜形成方法を実施するためには、それに耐えうる誘電体被覆電極が必要となる。

本発明の誘電体被覆電極に用いられる誘電体としては、具体的には、比誘電率が

6～45の無機化合物であることが好ましく、また、このような誘電体としては、アルミナ、窒化珪素等のセラミックス、あるいは、ケイ酸塩系ガラス、ホウ酸塩系ガラス等のガラスライニング材等がある。この中では、後述のセラミックスを溶射したものやガラスライニングにより設けたものが好ましい。特にアルミナを溶射して設けた誘電体が好ましい。

誘電体被覆電極において、上述のような大電力に耐える仕様の一つとして、本発明者らが鋭意検討した結果、誘電体の空隙率が10体積%以下、好ましくは8体積%以下であることを本発明者らは見いだした。好ましくは0体積%を越えて5体積%以下である。尚、誘電体の空隙率は、誘電体の厚み方向に貫通性のある空隙率を意味し、水銀ポロシメーターにより測定することが出来る。後述の実施例においては、島津製作所製の水銀ポロシメーターにより導電性母材に被覆された誘電体の空隙率を測定した。誘電体が、低い空隙率を有することにより、高耐久性が達成される。このような空隙を有しつつも空隙率が低い誘電体としては、後述の大気プラズマ法等による高密度、高密着のセラミックス溶射被膜等を挙げることが出来る。さらに空隙率を下げるためには、封孔処理を行うことが好ましい。

また、誘電体被覆電極の他の好ましい仕様としては、誘電体を、熔融法により得られるガラスを用いてガラスライニング法で形成したものである。このときの誘電体は、泡混入量の異なる2層以上の層からなることがより耐久性を高める。前記泡混入量としては、導電性母材に接する最下層が20～30vol%であり、次層以降が5vol%以下であることが好ましい。泡混入量は、ガラス自体の固有密度と、ガラスライニング層の密度との関係から算出することが出来る。ガラスへの泡混入量の制御方法としては、もともとガラスの熔融物には泡が混入しているため、脱気

を行うが、該脱気度合いを変化させることによって所望の値とできる。このような泡混入量をコントロールし、層状に設けたガラスライニング法による誘電体も、耐久性の高い電極が得られる。また、このときの誘電体層のトータル厚みは0.5 mm以上2.0 mm以下であり、更に最下層の膜厚が、0.1 mm以上あり次層以降のトータル膜厚が0.3 mm以上あることが好ましい。

また、本発明の誘電体被覆電極において、大電力に耐える他の好ましい仕様としては、耐熱温度が100℃以上であることである。更に好ましくは120℃以上、特に好ましくは150℃以上である。尚、耐熱温度とは、絶縁破壊が発生せず、正常に放電出来る状態において耐えられる最も高い温度のことを指す。このような耐熱温度は、上記のセラミックス溶射や、泡混入量の異なる層状のガラスライニングで設けた誘電体を適用したり、下記導電性母材と誘電体の線熱膨張係数の差の範囲内の材料を適宜選択する手段を適宜組み合わせることによって達成可能である。

また、本発明の誘電体被覆電極において、別の好ましい仕様としては、誘電体と導電性母材との線熱膨張係数の差が $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下となる組み合わせのものである。好ましくは $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下、さらに好ましくは $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下、さらに好ましくは $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下である。尚、線熱膨張係数とは、周知の材料特有の物性値である。

線熱膨張係数の差が、この範囲にある導電性母材と誘電体との組み合わせとしては、

- ①導電性母材が純チタンで、誘電体がセラミックス溶射被膜
- ②導電性母材が純チタンで、誘電体がガラスライニング
- ③導電性母材がチタン合金で、誘電体がセラミックス溶射被膜

- ④導電性母材がチタン合金で、誘電体がガラスライニング
- ⑤導電性母材がステンレスで、誘電体がセラミックス溶射被膜
- ⑥導電性母材がステンレスで、誘電体がガラスライニング
- ⑦導電性母材がセラミックスおよび鉄の複合材料で、誘電体がセラミックス溶射被膜
- 5 膜
- ⑧導電性母材がセラミックスおよび鉄の複合材料で、誘電体がガラスライニング
- ⑨導電性母材がセラミックスおよびアルミの複合材料で、誘電体がセラミックス溶射皮膜
- ⑩導電性母材がセラミックスおよびアルミの複合材料で、誘電体がガラスライニング
- 10 グ

等がある。線熱膨張係数の差という観点では、上記①～④および⑦から⑩が好ましい。

また、本発明の誘電体被覆電極において、大電力に耐える別の好ましい仕様としては、誘電体の厚みが0.5～2mmであることである。この膜厚変動は、5%以下であることが望ましく、好ましくは3%以下、さらに好ましくは1%以下である。

15

上記、導電性母材に対し、セラミックスを誘電体として高密度に、高密着に溶射する方法としては、大気プラズマ溶射法が挙げられる。大気プラズマ溶射法は、セラミックス等の微粉末、ワイヤ等をプラズマ熱源中に投入し、熔融または半熔融状態の微粒子として被覆対象の母材に吹き付け、皮膜を形成させる技術である。プラズマ熱源とは、分子ガスを高温にし、原子に解離させ、さらにエネルギーを与えて電子を放出させた高温のプラズマガスである。このプラズマガスの噴射速度は大きく、従来のアーク溶射やフレイム溶射に比べて、溶射材料が高速で母材に衝突する

20

ため、密着強度が高く、高密度な被膜を得ることが出来る。詳しくは、特開 2000-301655 号公報に記載の高温被曝部材に熱遮蔽皮膜を形成する溶射方法を参照することが出来る。この方法によれば、被覆する誘電体（セラミック溶射膜）の空隙率を 10 体積%以下、さらには 8 体積%以下とすることが可能である。

- 5 誘電体の空隙率をより低減させるためには、セラミックス等の溶射膜に、更に、無機化合物で封孔処理を行うことが好ましい。前記無機化合物としては、金属酸化物が好ましく、この中では特に酸化ケイ素（ SiO_x ）を主成分として含有するものが好ましい。

- 10 封孔処理の無機化合物は、ゾルゲル反応により硬化して形成したものであることが好ましい。封孔処理の無機化合物が金属酸化物を主成分とするものである場合には、金属アルコキシド等を封孔液として前記セラミック溶射膜上に塗布し、ゾルゲル反応により硬化する。無機化合物がシリカを主成分とするもの場合には、アルコキシシランを封孔液として用いることが好ましい。

- 15 ここでゾルゲル反応の促進には、エネルギー処理を用いることが好ましい。エネルギー処理としては、熱硬化（好ましくは 200℃以下）や、UV 照射などがある。更に封孔処理の仕方として、封孔液を希釈し、コーティングと硬化を逐次で数回繰り返すと、よりいっそう無機質化が向上し、劣化の無い緻密な電極が出来る。

- 20 本発明の誘電体被覆電極の金属アルコキシド等を封孔液として、セラミックス溶射膜にコーティングした後、ゾルゲル反応で硬化する封孔処理を行う場合、硬化した後の金属酸化物の含有量は 60 モル%以上であることが好ましい。封孔液の金属アルコキシドとしてアルコキシシランを用いた場合には、硬化後の SiO_x （ x は 2 以下）含有量が 60 モル%以上であることが好ましい。硬化後の SiO_x 含有量

は、XPSにより誘電体層の断層を分析することにより測定する。

また、誘電体被覆電極の誘電体表面を研磨仕上げる等の方法により、電極の表面粗さ R_{max} (JIS B 0601)を $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下にすることで、誘電体の厚み及び電極間のギャップを一定に保つことができ、放電状態を安定化できること、
5 更に熱収縮差や残留応力による歪やひび割れを無くし、かつ、高精度で、耐久性を大きく向上させることができる。誘電体表面の研磨仕上げは、少なくとも基材と接する側の誘電体において行われることが好ましい。

このような電極を用いたプラズマ放電処理装置について、図1～図6を参照しながら説明する。図1～図6のプラズマ放電処理装置は、アース電極であるロール電極と、対向する位置に配置された印加電極である複数の固定電極との間で放電させ、
10 当該電極間に反応性ガスを導入してプラズマ状態とし、前記ロール電極に巻回された長尺フィルム状の基材を前記プラズマ状態の反応性ガスに晒すことによって、薄膜を形成するものである。ここでは、基材搬送方向と直交する幅手方向において、電極の長さは、長尺フィルムの長さと同じである。薄膜形成後、長尺フィルムの幅
15 手方向の端部を裁断することを前提として、薄膜を形成する領域が長尺フィルムの幅手の長さより内側で短い場合には、この薄膜を形成する領域の長さを基準として、電極の放電面の同長さが同じか、それ以上であればよい。

本発明の薄膜形成方法を実施するプラズマ放電処理装置としてはこれに限定されるものではなく、グロー放電を安定に維持し、薄膜を形成するために反応性ガスを
20 を励起してプラズマ状態とするものであればよいが、このように基材を電極間に載置し、該電極間に反応性ガスを導入する方法が、放電面積を大きくとることができ、膜厚を均一に、且つ、高性能な薄膜を形成することが出来て好ましい。他の方式と

しては、基材を電極間ではない電極近傍に載置あるいは搬送させ、発生したプラズマを当該基材上に吹き付けて薄膜形成を行うジェット方式等がある。

図 1 は、本発明の薄膜形成方法に用いられるプラズマ放電処理装置のプラズマ放電処理容器の一例を示す概略図である。

- 5 図 1 において、長尺フィルム状の基材 F は搬送方向（図中、時計回り）に回転するロール電極 2 5 に巻回されながら搬送される。固定されている電極 2 6 は複数の円筒から構成され、ロール電極 2 5 に対向させて設置される。ロール電極 2 5 に巻回された基材 F は、ニップローラ 6 5、6 6 で押圧され、ガイドローラ 6 4 で規制されてプラズマ放電処理容器 3 1 によって確保された放電処理空間に搬送され、放
- 10 電プラズマ処理され、次いで、ガイドローラ 6 7 を介して次工程に搬送される。また、仕切板 5 4 は前記ニップローラ 6 5、6 6 に近接して配置され、基材 F に同伴する空気がプラズマ放電処理容器 3 1 内に進入するのを抑制する。

- この同伴される空気は、プラズマ放電処理容器 3 1 内の気体の全体積に対し、1 体積%以下に抑えることが好ましく、0.1 体積%以下に抑えることがより好まし
- 15 い。前記ニップローラ 6 5 および 6 6 により、それを達成することが可能である。

尚、放電プラズマ処理に用いられる混合ガス（不活性ガスと、反応性ガスとしての有機フッ素化合物、チタン化合物または珪素化合物等を含有する有機ガス）は、給気口 5 2 からプラズマ放電処理容器 3 1 に導入され、処理後のガスは排気口 5 3 から排気される。

- 20 図 2 は、図 1 と同様に、本発明の製造方法に用いられるプラズマ放電処理装置に設置されるプラズマ放電処理容器の一例を示す概略図であるが、図 1 においては、ロール電極 2 5 に対向する固定されている電極 2 6 は棒状の円柱型電極が用いら

れているのに対し、角柱型電極 3 6 に変更した例を示している。

図 1 に示した円柱型の電極 2 6 に比べて、図 2 に示した角柱型の電極 3 6 は、放電範囲（放電面積）を広げる効果があるので、本発明の薄膜形成方法に好ましく用いられる。

5 図 3 は各々、上述の円筒型のロール電極の一例を示す概略図、図 4 は各々、円筒型で固定されている電極の一例を示す概略図、図 5 は各々、角柱型で固定されている電極の一例を示す概略図である。

図 3 において、アース電極であるロール電極 2 5 c は、金属等の導電性母材 2 5 a に対し、誘電体被覆層として、セラミックスを溶射後、無機化合物の封孔材料を用いて封孔処理したセラミックス被覆処理誘電体 2 5 b を被覆した組み合わせで構成されているものである。セラミックス被覆処理誘電体を片肉で 1 mm 被覆し、アースに接地してある。また、溶射に用いるセラミックス材としては、アルミナ・窒化珪素等が好ましく用いられるが、この中でもアルミナが加工し易いので、更に好ましく用いられる。

15 または、誘電体層として、ライニングにより無機材料を設けたライニング処理誘電体であってもよい。ライニング材としては、ケイ酸塩系ガラス、ホウ酸塩系ガラス、リン酸塩系ガラス、ゲルマン酸塩系ガラス、亜テルル酸塩ガラス、アルミン酸塩ガラス、バナジン酸塩ガラス等が好ましく用いられるが、この中でもホウ酸塩系ガラスが加工しやすく特に好ましい。

20 金属等の導電性母材 2 5 a としては、チタン、銀、白金、ステンレス、アルミニウム、鉄等の金属等や、鉄とセラミックスとの複合材料またはアルミニウムとセラミックスとの複合材料が挙げられるが、加工の観点からはステンレスが好ましい。

尚、本実施の形態においては、ロール電極の母材は、冷却水による冷却手段を有するステンレス製ジャケットロール母材を使用している（不図示）。

図4および図5は、印加電極である固定の電極26c、電極36cであり、上記記載のロール電極25cと同様な組み合わせで構成されている。すなわち、中空の
5 ステンレスパイプに対し、上記同様の誘電体を被覆し、放電中は冷却水による冷却が行えるようになっている。尚、固定の電極の数は、上記ロール電極の円周上に沿って14本設置している。

印加電極に電圧を印加する電源としては、特に限定はないが、パール工業製高周波電源（200kHz）、パール工業製高周波電源（800kHz）、日本電子製
10 高周波電源（13.56MHz）、パール工業製高周波電源（150MHz）等が使用できる。

図6は、本発明に用いられるプラズマ放電処理装置の一例を示す概念図である。図6において、プラズマ放電処理容器31の部分は図2の記載と同様であるが、更に、ガス発生装置51、電源41、電極冷却ユニット60等が装置構成として配置
15 されている。電極冷却ユニット60の冷却剤としては、蒸留水、油等の絶縁性材料が用いられる。

図6に記載の電極25、36は、図3、4、5等にしたものと同様であり、対向する電極間のギャップは、例えば1mm程度に設定される。

上記電極間の距離は、電極の導電性母材に設けた固体誘電体の厚さ、印加電圧の
20 大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して決定される。上記電極の一方に固体誘電体を設けた場合の固体誘電体と電極の最短距離、上記電極の双方に固体誘電体を設けた場合の固体誘電体同士の距離としては、いずれの場合も均一な放電を行う

観点から0.5mm~20mmが好ましく、特に好ましくは1mm±0.5mmである。

前記プラズマ放電処理容器31内にロール電極25、固定されている電極36を所定位置に配置し、ガス発生装置51で発生させた混合ガスを流量制御して、給気口52よりプラズマ放電処理容器31内に入れ、前記プラズマ放電処理容器31内をプラズマ処理に用いる混合ガスで充填し排気口53より排気する。次に電源41により電極36に電圧を印加し、ロール電極25はアースに接地し、放電プラズマを発生させる。ここでロール状の元巻き基材61より基材Fを供給し、ガイドローラ64を介して、プラズマ放電処理容器31内の電極間を片面接触（ロール電極25に接触している）の状態（図10）で搬送され、基材Fは搬送中に放電プラズマにより表面が放電処理されて、薄膜が形成され（CVD）、その後ガイドローラ67を介して、次工程に搬送される。ここで、基材Fはロール電極25に接触していない面のみ放電処理がなされる。

電源41より固定されている電極36に印加される電圧の値は適宜決定されるが、例えば、電圧が10V~10kV程度で、電源周波数は100kHzを越えて150MHz以下に調整される。ここで電源の印加法に関しては、連続モードと呼ばれる連続サイン波状の連続発振モードとパルスモードと呼ばれるON/OFFを断続的に行う断続発振モードのどちらを採用しても良いが連続モードの方がより緻密で良質な膜が得られる。

プラズマ放電処理容器31はパイレックス（R）ガラス製の処理容器等が好ましく用いられるが、電極との絶縁がとれれば金属製を用いることも可能である。例えば、アルミニウムまたは、ステンレスのフレームの内面にポリイミド樹脂等を張り

付けても良く、該金属フレームにセラミックス溶射を行い絶縁性をとって良い。

また、基材が樹脂製である場合、放電プラズマ処理時の基材への影響を最小限に抑制するために、放電プラズマ処理時の基材の温度を常温（15℃～25℃）～200℃未満の温度に調整することが好ましく、更に好ましくは常温～100℃に調整することである。上記の温度範囲に調整する為、必要に応じて電極、基材は冷却手段で冷却しながら放電プラズマ処理される。

本発明においては、上記の放電プラズマ処理が大気圧または大気圧近傍で行われるが、ここで大気圧近傍とは、20kPa～110kPaの圧力を表すが、本発明に記載の効果を好ましく得るためには、93kPa～104kPaが好ましい。

また、本発明の薄膜形成方法に係る放電用電極においては、電極の少なくとも基材と接する側のJIS B 0601で規定される表面粗さの最大高さ（Rmax）が10μm以下になるように調整されることが、本発明に記載の効果をj 得る観点から好ましいが、更に好ましくは、表面粗さの最大値が8μm以下であり、特に好ましくは、7μm以下に調整することであり、このような範囲のRmaxとするためには、表面を研磨処理することが好ましい。

また、JIS B 0601で規定される中心線平均表面粗さ（Ra）は0.5μm以下が好ましく、更に好ましくは0.1μm以下である。

本発明の薄膜形成方法に係る混合ガスについて説明する。

本発明の薄膜形成方法を実施するにあたり、使用するガスは、基材上に設けたい薄膜の種類によって異なるが、基本的に、不活性ガスと、薄膜を形成するための反応性ガスの混合ガスである。反応性ガスは、混合ガスに対し、0.01～10体積%含有させることが好ましい。薄膜の膜厚としては、0.1nm～1000nmの

範囲の薄膜が得られる。

上記不活性ガスとは、周期表の第18属元素、具体的には、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン等が挙げられるが、本発明に記載の効果を得るためには、ヘリウム、アルゴンが好ましく用いられる。緻密で、高精度の薄膜を形成するためには、不活性ガスとしてアルゴンを用いることが最も好ましい。アルゴンを用いると、高密度プラズマを発生しやすいのではないかと推定している。アルゴンガスは、混合ガス（不活性ガスと反応性ガスの混合ガス）100体積%に対し、90体積%以上含有されることが好ましい。さらに好ましくは95体積%以上である。

10 反応性ガスは、放電空間でプラズマ状態となり、薄膜を形成する成分を含有するものであり、有機金属化合物、有機化合物、無機化合物等である。

例えば、反応性ガスとして、ジnkアセチルアセトナート、トリエチルインジウム、トリメチルインジウム、ジエチル亜鉛、ジメチル亜鉛、エトラエチル錫、エトラメチル錫、二酢酸ジ-n-ブチル錫、テトラブチル錫、テトラオクチル錫などから選択された少なくとも1つの有機金属化合物を含むガスを用いて、導電性膜あるいは帯電防止膜、あるいは反射防止膜の中屈折率層として有用な金属酸化物層を形成することができる。

また、反応性ガスとして、フッ素含有化合物ガスを用いることによって、基材表面にフッ素含有基を形成させて表面エネルギーを低くし、撥水性表面を得る撥水膜を得ることが出来る。フッ素元素含有化合物としては、6フッ化プロピレン (C_3F_5)、8フッ化シクロブタン (C_4F_8) 等のフッ素・炭素化合物が挙げられる。安全上の観点から、有害ガスであるフッ化水素を生成しない6フッ化プロ

ピレン、8フッ化シクロブタンを用いることができる。

また、分子内に親水性基と重合性不飽和結合を有するモノマーの雰囲気下で処理を行うことにより、親水性の重合膜を堆積させることもできる。上記親水性基としては、水酸基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、1級若しくは2級又は3級アミノ基、アミド基、4級アンモニウム塩基、カルボン酸基、カルボン酸塩基等の親水性基等が挙げられる。又、ポリエチレングリコール鎖を有するモノマーを用いても同様に親水性重合膜を堆積が可能である。

上記モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、メタクリル酸カリウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、アリルアルコール、アリルアミン、ポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールジアクリル酸エステルなどが挙げられ、これらの少なくとも1種が使用できる。

また、有機フッ素化合物、珪素化合物またはチタン化合物を含有する反応性ガスを用いることにより、反射防止膜の低屈折率層または高屈折率層を設けることが出来る。

有機フッ素化合物としては、フッ化炭素ガス、フッ化炭化水素ガス等が好ましく用いられる。フッ化炭素ガスとしては、4フッ化炭素、6フッ化炭素、具体的には、4フッ化メタン、4フッ化エチレン、6フッ化プロピレン、8フッ化シクロブタン等が挙げられる。前記のフッ化炭化水素ガスとしては、2フッ化メタン、4フッ化エタン、4フッ化プロピレン、3フッ化プロピレン等が挙げられる。

更に、1塩化3フッ化メタン、1塩化2フッ化メタン、2塩化4フッ化シクロブ

タン等のフッ化炭化水素化合物のハロゲン化物やアルコール、酸、ケトン等の有機化合物のフッ素置換体を用いることが出来るがこれらに限定されない。また、これらの化合物が分子内にエチレン性不飽和基を有していても良い。前記の化合物は単独でも混合して用いても良い。

- 5 混合ガス中に上記記載の有機フッ素化合物を用いる場合、放電プラズマ処理により基材上に均一な薄膜を形成する観点から、混合ガス中の有機フッ素化合物の含有率は、0.1～10体積％であることが好ましいが、更に好ましくは、0.1～5体積％である。

- 10 また、本発明に係る有機フッ素化合物が常温、常圧で気体である場合は、混合ガスの構成成分として、そのまま使用できるので最も容易に本発明の方法を遂行することができる。しかし、有機フッ素化合物が常温・常圧で液体又は固体である場合には、加熱、減圧等の方法により気化して使用すればよく、また、又、適切な溶剤に溶解して用いてもよい。

- 15 混合ガス中に上記記載のチタン化合物を用いる場合、放電プラズマ処理により基材上に均一な薄膜を形成する観点から、混合ガス中のチタン化合物の含有率は、0.01～10体積％であることが好ましいが、更に好ましくは、0.01～5体積％である。

- 20 また、反応性ガスとして、水素化金属化合物、ハロゲン化金属化合物、水酸化金属化合物、過酸化金属化合物などを用いることも可能であり、これらを適宜気化して用いればよい。

また、上記記載の混合ガス中に水素ガスを0.1～10体積％含有させることにより薄膜の硬度を著しく向上させることが出来る。

また、混合ガス中に酸素、オゾン、過酸化水素、二酸化炭素、一酸化炭素、水素、窒素から選択される成分を0.01～5体積%含有させることにより、反応促進され、且つ、緻密で良質な薄膜を形成することができる。

上記記載の珪素化合物、チタン化合物としては、取り扱い上の観点から金属水素化合物、金属アルコキシドが好ましく、腐食性、有害ガスの発生がなく、工程上の汚れなども少ないことから、金属アルコキシドが好ましく用いられる。

また、上記記載の珪素化合物、チタン化合物を放電空間である電極間に導入するには、両者は常温常圧で、気体、液体、固体いずれの状態であっても構わない。気体の場合は、そのまま放電空間に導入できるが、液体、固体の場合は、加熱、減圧、超音波照射等の手段により気化させて使用される。珪素化合物、チタン化合物を加熱により気化して用いる場合、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシチタンなど、常温で液体で、沸点が200℃以下である金属アルコキシドが反射防止膜の形成に好適に用いられる。上記金属アルコキシドは、溶媒によって希釈して使用されても良く、溶媒は、メタノール、エタノール、n-ヘキサンなどの有機溶媒及びこれらの混合溶媒が使用できる。尚、これらの希釈溶媒は、プラズマ放電処理中において、分子状、原子状に分解される為、基材上への薄膜の形成、薄膜の組成などに対する影響は殆ど無視することが出来る。

上記記載の珪素化合物としては、例えば、ジメチルシラン、テトラメチルシランなどの有機金属化合物、モノシラン、ジシランなどの金属水素化合物、二塩化シラン、三塩化シランなどの金属ハロゲン化合物、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ジメチルジエトキシシランなどのアルコキシシラン、オルガノシランなどを用いることが好ましいがこれらに限定されない。また、これらは適宜組み合

わせて用いることが出来る。

混合ガス中に上記記載の珪素化合物を用いる場合、放電プラズマ処理により基材上に均一な薄膜を形成する観点から、混合ガス中の珪素化合物の含有率は、0.1～10体積%であることが好ましいが、更に好ましくは、0.1～5体積%である。

- 5 上記記載のチタン化合物としては、テトラジメチルアミノチタンなどの有機金属化合物、モノチタン、ジチタンなどの金属水素化合物、二塩化チタン、三塩化チタン、四塩化チタンなどの金属ハロゲン化合物、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタンなどの金属アルコキシドなどを用いることが好ましいがこれらに限定されない。
- 10 反応性ガスに有機金属化合物を添加する場合、例えば、有機金属化合物としてLi, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Ir, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Ce, Pr, Nd, Pm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Y
- 15 b, Luから選択される金属を含むことができる。より好ましくは、これらの有機金属化合物が金属アルコキシド、アルキル化金属、金属錯体から選ばれるものが好ましい。

- 上記または上記以外の反応性ガスを適宜選択して、本発明の薄膜形成方法に使用することにより様々な高機能性の薄膜を得ることができる。その一例を以下に示す
- 20 が、本発明はこれに限られるものではない。

電極膜 Au, Al, Ag, Ti, Pt, Mo, Mo-Si

誘電体保護膜 SiO₂, SiO, Si₃N₄, Al₂O₃, Y₂O₃

- 透明導電膜 In_2O_3 , SnO_2
- エレクトロクロミック膜 WO_3 , IrO_2 , MoO_3 , V_2O_5
- 蛍光膜 ZnS , $\text{ZnS}+\text{ZnSe}$, $\text{ZnS}+\text{CdS}$
- 磁気記録膜 Fe-Ni , Fe-Si-Al , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Co , Fe_3O_4 ,
- 5 Cr , SiO_2 , AlO_3
- 超導電膜 Nb , Nb-Ge , NbN
- 太陽電池膜 a-Si , Si
- 反射膜 Ag , Al , Au , Cu
- 選択性吸収膜 ZrC-Zr
- 10 選択性透過膜 In_2O_3 , SnO_2
- 反射防止膜 SiO_2 , TiO_2 , SnO_2
- シャドーマスク Cr
- 耐摩耗性膜 Cr , Ta , Pt , TiC , TiN
- 耐食性膜 Al , Zn , Cd , Ta , Ti , Cr
- 15 耐熱膜 W , Ta , Ti
- 潤滑膜 MoS_2
- 装飾膜 Cr , Al , Ag , Au , TiC , Cu

次に、本発明に用いることができる基材について説明する。

- 本発明に用いることができる基材としては、フィルム状のもの、レンズ状等の立
- 20 体形状のもの等、薄膜をその表面に形成できるものであれば特に限定はない。基材が電極間に載置できるものであれば、電極間に載置することによって、基材が電極間に載置できないものであれば、発生したプラズマを当該基材に吹き付けることに

よって薄膜を形成すればよい。

基材を構成する材料も特に限定はないが、大気圧または大気圧近傍の圧力下であることと、低温のグロー放電であることから、樹脂を好ましく用いることができる。

例えば、本発明に係る薄膜が反射防止膜である場合、基材として好ましくはフィルム状のセルローストリアセテート等のセルロースエステル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレン、更にこれらの上にゼラチン、ポリビニルアルコール（PVA）、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、セルロース系樹脂等を塗設したものの等を使用することが出来る。また、これら基材は、支持体上に防眩層やクリアハードコート層を塗設したり、バックコート層、帯電防止層を塗設したものを用いることが出来る。

上記の支持体（基材としても用いられる）としては、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、セロファン、セルロースジアセテートフィルム、セルロースアセテートブチレートフィルム、セルロースアセテートプロピオネートフィルム、セルロースアセテートフタレートフィルム、セルローストリアセテート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類またはそれらの誘導体からなるフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレンビニルアルコールフィルム、シンジオタクティックポリスチレン系フィルム、ポリカーボネートフィルム、ノルボルネン樹脂系フィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリスルホン系フィルム、ポリエーテルケトンイミドフィルム、ポリアミドフィルム、フッ素樹脂フィルム、ナイロンフィルム、ポリメチルメ

タクリレートフィルム、アクリルフィルムあるいはポリアリレート系フィルム等を挙げるができる。

これらの素材は単独であるいは適宜混合されて使用することもできる。中でもゼオネックス（日本ゼオン（株）製）、ARTON（日本合成ゴム（株）製）などの市販品を好ましく使用することができる。更に、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン及びポリエーテルスルホンなどの固有複屈折率の大きい素材であっても、溶液流延、溶融押し出し等の条件、更には縦、横方向に延伸条件等を適宜設定することにより、得ることが出来る。また、本発明に係る支持体は、上記の記載に限定されない。膜厚としては10 μm ～1000 μm のフィルムが好ましく用いられる。

本発明の物品または光学フィルムにおいて、基材上に設ける薄膜が、反射防止膜等の光学用途の薄膜である場合には、本発明に係る基材としては、中でもセルロースエステルフィルムを用いることが低い反射率の積層体が得られる為、好ましい。本発明に記載の効果を好ましく得る観点から、セルロースエステルとしてはセルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネートが好ましく、中でもセルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネートが好ましく用いられる。

本発明の物品や光学フィルムにおいて、基材として上記セルロースエステルフィルムを用いる場合、このセルロースエステルフィルムには可塑剤を含有するのが好ましい。

可塑剤としては特に限定はないが、リン酸エステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、トリメリット酸エステル系可塑剤、ピロメリット酸系可塑剤、グリコレ

ート系可塑剤、クエン酸エステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤などを好ましく用いることが出来る。リン酸エステル系では、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルピフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等、フタル酸エステル系では、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ブチルベンジルフタレート等、トリメリット酸系可塑剤として、トリブチルトリメリテート、トリフェニルトリメリテート、トリエチルトリメリテート等、ピロメリット酸エステル系可塑剤として、テトラブチルピロメリテート、テトラフェニルピロメリテート、テトラエチルピロメリテート等、グリコール酸エステル系では、トリアセチン、トリブチリン、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等、クエン酸エステル系可塑剤として、トリエチルシトレート、トリ-n-ブチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート、アセチルトリ-n-ブチルシトレート、アセチルトリ-n-(2-エチルヘキシル)シトレート等を好ましく用いることができる。

その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。

ポリエステル系可塑剤として脂肪族二塩基酸、脂環式二塩基酸、芳香族二塩基酸等の二塩基酸とグリコールの共重合体を用いることが出来る。脂肪族二塩基酸としては特に限定されないが、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、テレフタル酸、1,4-シクロヘキシルジカルボン酸などを用いることが出来る。グリコールとしては、

エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 2-ブチレングリコールなどを用いることが出来る。これらの二塩基酸及びグリコールはそれぞれ単独で用いても良いし、二種以上混合して用いても良い。

これらの可塑剤の使用量は、フィルム性能、加工性等の点で、セルロースエステルに対して1～20質量%であることが好ましい。

本発明において、薄膜が反射防止膜である場合、基材（支持体単独の場合もある）としては、液晶等の劣化防止の観点から、紫外線吸収剤が好ましく用いられる。

10 紫外線吸収剤としては、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ良好な液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましく用いられる。好ましく用いられる紫外線吸収剤の具体例としては、例えばオキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系
15 化合物などが挙げられるが、これらに限定されない。又、特開平6-148430号記載の高分子紫外線吸収剤も好ましく用いられる。

又、本発明の支持体に用いることのできる紫外線吸収剤は特願平11-295209号に記載されている分配係数が9.2以上の紫外線吸収剤を含むことが、プラズマ処理工程の汚染が少なく、また、各種塗布層の塗布性にも優れる為好ましく、
20 特に分配係数が10.1以上の紫外線吸収剤を用いることが好ましい。

可塑剤や紫外線吸収剤を含むセルロースエステルフィルムを基材として用いた場合、これらがブリードアウトするなどによって、プラズマ処理部に付着す

るなどして工程を汚染し、これがフィルムに付着する可能性が考えられる。この問題を解決するためには、支持体がセルロースエステルと可塑剤を有し、80℃、90%RHで時間処理した前後の質量変化が±2質量%未満である支持体を用いることが好ましい（保留性）。このようなセルロースエステルフィルムは特願2000-338883号記載のセルロースエステルフィルム等が好ましく用いられる。

又、この目的のために特開平6-148430号、特願2000-156039号記載の高分子紫外線吸収剤（または紫外線吸収性ポリマー）が好ましく用いることができる。高分子紫外線吸収剤としては、PUVA-30M（大塚化学（株）製）などが市販されている。特開平6-148430号の一般式（1）あるいは一般式（2）あるいは特願2000-156039の一般式（3）（6）（7）記載の高分子紫外線吸収剤が特に好ましく用いられる。

本発明において、薄膜が反射防止膜である場合の基材の光学特性としては、面内リターデーション R_0 は0～1000nmのものが好ましく用いられ、厚味方向のリターデーション R_t は0～300nmのものが用途に応じて好ましく用いられる。

又、波長分散特性としては $R_0(600)/R_0(450)$ は0.7～1.3であることが好ましく、特に1.0～1.3であること好ましい。

ここで、 $R_0(450)$ は波長450nmの光による3次元屈折率測定に基づいた面内リターデーション、 $R_0(600)$ は波長600nmの光による3次元屈折率測定に基づいた面内リターデーションを表す。

本発明において、薄膜が反射防止膜である場合、基材と放電プラズマ処理により形成される薄膜との密着性を向上させる観点から、1種以上のエチレン性不飽和モノマーを含む成分を重合させて形成した層に、上記記載の放電プラズマ処理をして

- 形成されたものであることが好ましく、特に、前記エチレン性不飽和モノマーを含む成分を重合させて形成した層をpH10以上の溶液で処理した後に放電プラズマ処理することにより、さらに密着性が改善されるため好ましい。pH10以上の溶液としては、0.1~3mol/Lの水酸化ナトリウムもしくは水酸化カリウム水溶液等が好ましく用いられる。

エチレン性不飽和モノマーを含む成分を重合させて形成した樹脂層としては、活性線硬化樹脂あるいは熱硬化樹脂を構成成分として含有する層が好ましく用いられるが、特に好ましく用いられるのは活性線硬化樹脂層である。

- ここで、活性線硬化樹脂層とは紫外線や電子線のような活性線照射により架橋反応などを経て硬化する樹脂を主たる成分とする層をいう。活性線硬化樹脂としては紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂などが代表的なものとして挙げられるが、紫外線や電子線以外の活性線照射によって硬化する樹脂でもよい。紫外線硬化性樹脂としては、例えば、紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂、紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂、または紫外線硬化型エポキシ樹脂等を挙げる事が出来る。

- 紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂は、一般にポリエステルポリオールにイソシアネートモノマー、もしくはプレポリマーを反応させて得られた生成物に更に2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（以下アクリレートにはメタクリレートを包含するものとしてアクリレートのみを表示する）、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基を有するアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る（例えば、特開昭59

—151110号等を参照)。

紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂は、一般にポリエステルポリオールに2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシアクリレート系のモノマ

5 1112号を参照)。

紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂の具体例としては、エポキシアクリレートオリゴマーとし、これに反応性希釈剤、光反応開始剤を添加し、反応させたものを挙げる事が出来る(例えば、特開平1-105738号)。この光反応開始剤としては、ベンゾイン誘導体、オキシムケトン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、
10 チオキサントン誘導体等のうちから、1種もしくは2種以上を選択して使用することが出来る。

また、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂の具体例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントトラアクリレート、
15 ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等を挙げる事が出来る。

これらの樹脂は通常公知の光増感剤と共に使用される。また上記光反応開始剤も光増感剤としても使用出来る。具体的には、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、 α -アミロキシムエステル、チオキサントン等及びこれらの誘導体を挙げる事が出来る。また、エポキシアクリレート系の光反応剤の使用の際、 n -ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ- n -ブチルホスフィン等の増感剤を用いる事が出来る。塗布乾燥後に揮発する溶媒成分

を除いた紫外線硬化性樹脂組成物に含まれる光反応開始剤又光増感剤は該組成物の2.5～6質量%であることが好ましい。

樹脂モノマーとしては、例えば、不飽和二重結合が一つのモノマーとして、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、酢酸ビニル、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、スチレン等の一般的なモノマーを
5 挙げる事が出来る。また不飽和二重結合を二つ以上持つモノマーとして、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジビニルベンゼン、1,4-シクロヘキサジエンジアクリレート、1,4-シクロヘキシルジメチルアジアクリレート、前出のトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエ
10 リスリトールテトラアクリルエステル等を挙げる事ができる。

例えば、紫外線硬化樹脂としては、アデカオプトマーKR・BYシリーズ：KR-400、KR-410、KR-550、KR-566、KR-567、BY-320B（以上、旭電化工業株式会社製）、あるいはコーエイハードA-101-K、A-101-WS、C-302、C-401-N、C-501、M-101、
15 M-102、T-102、D-102、NS-101、FT-102Q8、MAG-1-P20、AG-106、M-101-C（以上、広栄化学工業株式会社製）、あるいはセイカビームPHC2210（S）、PHC X-9（K-3）、PHC2213、DP-10、DP-20、DP-30、P1000、P1100、P1200、P1300、P1400、P1500、P1600、SCR900（以上、
20 大日精化工業株式会社製）、あるいはKRM7033、KRM7039、KRM7130、KRM7131、UVECRYL29201、UVECRYL29202（以上、ダイセル・ユーシービー株式会社）、あるいはRC-5015、RC-5

016、RC-5020、RC-5031、RC-5100、RC-5102、RC-5120、RC-5122、RC-5152、RC-5171、RC-5180、RC-5181（以上、大日本インキ化学工業株式会社製）、あるいはオーレックスNo. 340クリヤ（中国塗料株式会社製）、あるいはサンラッドH-601（三洋化成工業株式会社製）、あるいはSP-1509、SP-1507（昭和
5 高分子株式会社製）、あるいはRCC-15C（グレース・ジャパン株式会社製）、アロニックスM-6100、M-8030、M-8060（以上、東亜合成株式会社製）あるいはこの他の市販のものから適宜選択して利用できる。

本発明に用いられる活性線硬化樹脂層は公知の方法で塗設することができる。

10 活性線硬化性樹脂を光硬化反応により硬化皮膜層を形成するための光源としては、紫外線を発生する光源であればいずれでも使用出来る。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等を用いることが出来る。照射条件はそれぞれのランプによっ
て異なるが、照射光量は $20 \sim 10000 \text{ mJ/cm}^2$ 程度あればよく、好ましくは、 $50 \sim 2000 \text{ mJ/cm}^2$ である。近紫外線領域～可視光線領域にかけては
15 その領域に吸収極大のある増感剤を用いることによって使用出来る。

活性線硬化樹脂層を塗設する際の溶媒として前述のバックコート層や導電性微
粒子を含有する樹脂層を塗設する溶媒、例えば、炭化水素類、アルコール類、ケト
ン類、エステル類、グリコールエーテル類、その他の溶媒の中から適宜選択し、あ
るいはこれらを混合し利用できる。好ましくは、プロピレングリコールモノ（炭素
20 数1～4のアルキル基）アルキルエーテルまたはプロピレングリコールモノ（炭素
数1～4のアルキル基）アルキルエーテルエステルを5質量%以上、さらに好まし

くは5～80質量%以上含有する溶媒が用いられる。

紫外線硬化性樹脂組成物塗布液の塗布方法としては、グラビアコーター、スピナーコーター、ワイヤーバーコーター、ロールコーター、リパースコーター、押し出しコーター、エアドクターコーター等公知の方法を用いることが出来る。塗布量はウェット膜厚で0.1～30 μm が適当で、好ましくは、0.5～15 μm である。塗布速度は好ましくは10～60 m/分で行われる。

紫外線硬化性樹脂組成物は塗布乾燥された後、紫外線を光源より照射するが、照射時間は0.5秒～5分がよく、紫外線硬化性樹脂の硬化効率、作業効率とから3秒～2分がより好ましい。

10 こうして得た硬化皮膜層に、ブロッキングを防止するため、また対擦り傷性等を高めるために無機あるいは有機の微粒子を加えることが好ましい。例えば、無機微粒子としては酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、硫酸カルシウム等を挙げることができ、また有機微粒子としては、ポリメタアクリル酸メチルアクリレート樹脂粉末、
15 アクリルスチレン系樹脂粉末、ポリメチルメタクリレート樹脂粉末、シリコン系樹脂粉末、ポリスチレン系樹脂粉末、ポリカーボネート樹脂粉末、ベンゾグアナミン系樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、あるいはポリ弗化エチレン系樹脂粉末等を挙げることができ、紫外線硬化性樹脂組成物に加えることが
20 出来る。これらの微粒子粉末の平均粒径としては、0.005 μm ～1 μm が好ましく0.01～0.1 μm であることが特に好ましい。

紫外線硬化樹脂組成物と微粒子粉末との割合は、樹脂組成物100質量部に対し

て、0.1～10質量部となるように配合することが望ましい。

このようにして形成された紫外線硬化樹脂を硬化させた層は中心線表面粗さ R_a が1～50 nmのクリアハードコート層であっても、 R_a が0.1～1 μm 程度の防眩層であってもよい。本発明では、これらの層の上にプラズマ処理することができる。特に本発明の方法によれば、表面の凹凸のある基材上に均一な低屈折率層あるいは高屈折率層等の光学干渉層を設けることが出来る。特に、J I S B 0 6 0 1で規定される中心線平均表面粗さ (R_a) が0.1～0.5 μm の防眩層上に均一にプラズマ処理できるように好ましい。

本発明においては、上記記載のような基材面に対して本発明に係わる薄膜を設ける場合、平均膜厚に対する膜厚偏差を±10%になるように設けることが好ましく、更に好ましくは±5%以内であり、特に好ましくは±1%以内になるように設けることが好ましい。

本発明において反射防止膜を基材上に有する物品または光学フィルムを作製する場合、プラズマ処理する前にプラズマ処理面に紫外線を照射することが形成される皮膜の密着性に優れるため好ましい。紫外線照射光量としては50～2000 mJ/cm^2 であることが好ましい。50 mJ/cm^2 未満では、効果が十分ではなく、2000 mJ/cm^2 を越えると基材の変形等が生じる恐れがあり好ましくない。紫外線照射後、1時間以内にプラズマ処理することが好ましく、特に紫外線照射後10分以内にプラズマ処理することが好ましい。プラズマ処理前の紫外線の照射は、前述の紫外線硬化樹脂の硬化のための紫外線照射と同時に行ってもよく、その場合、硬化のために最低限必要な紫外線照射量よりも多くすることが好ましい。

本発明において、反射防止膜を作製する場合、プラズマ処理を行った後に紫外線

照射することも、形成された皮膜を早期に安定化させるために有効である。

このため、紫外線照射光量として $50 \sim 2000 \text{ mJ/cm}^2$ をプラズマ処理後にプラズマ処理面に照射することが好ましい。これらの処理はプラズマ処理の後、巻き取り工程までの間に行うことが好ましい。また、プラズマ処理後の基材は $50 \sim 130^\circ\text{C}$ に調整された乾燥ゾーンにおいて $1 \sim 30$ 分処理されることが好ましい。

本発明において反射防止膜を基材上に有する物品または光学フィルムは、両面にプラズマ処理が施されていることが処理後のカールが少なくなるため好ましい。裏面のプラズマ処理は別々に行ってもよいが、両面同時にプラズマ処理を行うことが好ましく、低反射加工側の裏面側には、プラズマ処理による裏面加工を行うことが好ましい。例えば、特願 $2000-273066$ 号記載の易接着加工、特願 $2000-80043$ 号記載の帯電防止加工があげられるが、特にこれらに限定されない。

本発明において反射防止膜等に用いられる金属酸化膜を基材上に有する物品または光学フィルムとしては、屈折率が $1.6 \sim 2.4$ の酸化チタンを主成分とする高屈折率層を有することが好ましい。また、さらに、屈折率が $1.3 \sim 1.5$ の酸化ケイ素を主成分とする低屈折率層を長尺フィルム状の基材表面に連続して設けることが好ましい。これにより各層の間の密着性が良好となる。好ましくは基材フィルム上に紫外線硬化樹脂層を設けた後、直ちにプラズマ処理によって高屈折率層及び低屈折率層を設けることがより好ましい。

また、前記酸化チタンを主成分とする高屈折率層は、屈折率が 2.2 以上であることが特に好ましい。また、本発明の薄膜形成方法を用いることにより、このような屈折率の高い金属酸化膜を形成することが可能となるのである。

また、この酸化チタンを主成分とする層等の金属酸化物薄膜は、該薄膜中の炭素含有率が0.1～5質量%であることが下層との密着性と膜の柔軟性のために好ましい。より好ましくは0.2～5質量%、さらに好ましくは0.3～3質量%である。この炭素含有量は、上記酸化ケイ素を主成分とする低屈折率層も同様であることが好ましい。

炭素含有率は、上記反射防止膜等の金属酸化物の薄膜に限らず、その他の用途・機能を有する金属、金属酸化物、金属窒化物、金属硼化物も同様に好ましい。なぜなら、有機物を含有する反応性ガスを用いて、プラズマ処理によって形成された薄膜は、炭素原子を含んでいるため、前記炭素含有率の薄膜としやすい。プラズマ処理で形成された薄膜に限らず、この範囲に炭素含有率を有する薄膜は、それ自体に柔軟性を与えるため、膜の密着性に優れ好ましい。炭素の比率が少なすぎるとクラックが起きやすく、逆に多くなりすぎると経時で屈折率の変動したり、耐傷性が劣化する傾向があり、好ましくない。

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

(本発明の誘電体被覆電極セットAの作製)

上述の図2のプラズマ放電処理装置において、誘電体で被覆したロール電極および複数の角柱型の印加電極のセットを以下のように作成した。

ロール電極25は、冷却水による冷却手段を有するステンレス製ジャケットロール母材（冷却手段は図2には図示していない）に対して、大気プラズマ法により高密度、高密着性のアルミナ溶射膜を被覆し、ロール径1000mmφとなるように

した。その後、テトラメトキシシランを酢酸エチルで希釈した溶液を塗布乾燥後、紫外線照射により硬化させ封孔処理を行った。

このようにして被覆した誘電体表面を研磨し、平滑にして、 $R_{max} 5 \mu m$ となるように加工した。

5 また、最終的な誘電体の空隙率は5体積%であった。

また、このときの誘電体層の SiO_x 含有率は75モル%であった。

また、最終的な誘電体の膜厚は、1mm（膜厚変動 $\pm 1\%$ 以内）であった。

また、誘電体の比誘電率は10であった。

また、導電性母材と誘電体の線熱膨張係数の差は、 $9.8 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ であった。
10 た。

上述のごとくロール電極25を作成し、アース（接地）した。

一方、印加電極としては、中空の角型の純チタンパイプに対し、上記同様の誘電体を同条件にて被覆し、対向する電極群とした。この印加電極の誘電体については上記ロール電極のものと物性は同じであるが、導電性母材と誘電体の線熱膨張差は
15 $1.7 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ であった。この印加電極の放電総面積は、 $150 cm$ （幅手方向の長さ） $\times 2 cm$ （搬送方向の長さ） $\times 50$ 本（印加電極の数） $= 15000 cm^2$ であった。

このようにして作成した対向する電極セットの耐熱温度は、 $200^{\circ}C$ 、耐電圧は $10 kV$ 以上、限界出力は $400 kW/m^2$ 以上であり、240時間連続放電でも
20 全く破壊は認められなかった。

（本発明の誘電体被覆電極セットBの作製）

上述の本発明の誘電体被覆電極セットAにおいて、印加電極に用いた中空の角型

の純チタンパイプを、ステンレスパイプに変更した以外は、同様にして誘電体被覆電極Bを作成した。ステンレスに変更したことにより、印加電極の導電性母材と誘電体の線熱膨張係数の差は、 $9.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ となった以外は、誘電体表面の R_{max} 、 SiO_x 含有量、誘電体膜厚および比誘電率は誘電体被覆電極セットAと同様であった。

このようにして得られた誘電体被覆電極セットBの耐熱温度は 120°C 、耐電圧は 10 kV 以上、限界出力は $400\text{ kW}/\text{m}^2$ 以上であり、 240 時間連続放電でも全く破壊は認められなかった。

(本発明の誘電体被覆電極セットCの作製)

10 図2のロール電極25の、冷却水による冷却手段を有するステンレス製ジャケットロール母材（冷却手段は図2には図示していない）に対し、ガラスライニングにより、泡混入量が異なる2層構成の誘電体を形成し、ロール径 200 mm ϕ となるようにした。誘電体の下層は、泡混入量が $25\text{ vol}\%$ 、厚み 0.3 mm であり、上層は、泡混入量 $3\text{ vol}\%$ 、厚み 0.7 mm であった。さらに、この誘電体表面
15 を研磨し、平滑にして、 $R_{\text{max}} 5\text{ }\mu\text{m}$ となるように加工した。

誘電体の空隙率（貫通性のある空隙率）は $0\text{ 体積}\%$ であった。

また、最終的な誘電体の膜厚は、 1 mm （膜厚変動 $\pm 1\%$ 以内）であった。

また、誘電体の比誘電率は、 6.1 であった。

また、導電性母材と誘電体の線熱膨張係数の差は、 $5.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であっ

20 た。

上述のごとくロール電極25を作成し、アース（接地）した。

一方、印加電極としては、中空の角型のステンレスパイプに対し、上記同様のガ

ラスライニングによる誘電体を同条件にて形成し、対向する電極群とした。この印加電極の放電面積は、 150 cm （幅手方向の長さ） $\times 2\text{ cm}$ （搬送方向の長さ） $\times 50$ 本（印加電極の数） $= 15000\text{ cm}^2$ であった。

このようにして作成した対向する電極セットの耐熱温度は、 100°C 、耐電圧は
5 10 kV 以上、限界出力は 200 kW/m^2 以上であり、 240 時間連続放電でも全く破壊は認められなかった。

（比較の誘電体被覆電極セットの作製）

上記本発明の誘電体被覆電極セットAの制作において、アルミナ溶射方法を、大気プラズマ法からフレイム溶射法に変更した以外は、同様にして比較の誘電体被覆
10 電極を作成した。

この電極の最終的な誘電体の空隙率は 11 体積%、耐熱温度 80°C 、耐電圧 2 kV 、限界出力 8 kW/m^2 （ 0.8 W/cm^2 ）であり、目標出力を達成できなかった。

（基材の作製）

15 以下に示す方法に従って、基材であるセルロースエステルフィルムを作製した。

《ドーブCの調製》

（酸化ケイ素分散液Aの調製）

アエロジル200V（日本アエロジル（株）製） 1 kg

エタノール 9 kg

20 上記素材をディゾルバで 30 分間攪拌混合した後、マントンゴーリン型高圧分散装置を用いて分散を行った。

（添加液Bの調製）

セルローストリアセテート（アセチル置換度：2.65） 6 kg

メチレンクロライド 140 kg

上記素材を密閉容器に投入し、加熱し、攪拌しながら、完全に溶解、濾過した。

これに10 kgの上記酸化ケイ素分散液Aを攪拌しながら加えて、さらに30分間

5 攪拌した後、濾過し、添加液Bを調製した。

（ドープ原液Cの調製）

メチレンクロライド 440 kg

エタノール 35 kg

トリアセチルセルロース（アセチル置換度：2.65）

10 100 kg

トリフェニルフォスフェート 8 kg

エチルフタリルエチルグリコレート 3 kg

チヌビン326（チバススペシャルティケミカルズ社製） 0.4 kg

チヌビン109（チバススペシャルティケミカルズ社製） 0.9 kg

15 チヌビン171（チバススペシャルティケミカルズ社製） 0.9 kg

溶剤を密閉容器に投入し、攪拌しながら素材を投入し、加熱、攪拌しながら、完全に溶解、混合した。ドープを流延する温度まで下げて一晩静置し、脱泡操作を施した後、溶液を安積濾紙（株）製の安積濾紙No. 244を使用して濾過し、ドープ原液Cを調製した。

20 更に溶液100 kgあたり添加液Bを2 kgの割合で添加し、インラインミキサー（東レ静止型管内混合機H-Mixer、SWJ）で十分混合し、濾過し、ドープCを調製した。

《ドープEの調製》

(酸化ケイ素分散液Aの調製)

アエロジルR 9 7 2 V (日本アエロジル (株) 製)

(一次粒子の平均径 1 6 n m)

1 k g

9 k g

5 エタノール

上記素材をディゾルバで 3 0 分間攪拌混合した後、マントンゴーリン型高圧分散装置を用いて分散を行った。

(添加液Dの調製)

セルロースアセテートプロピオネート (アセチル置換度: 2. 0、

10 プロピオニル基置換度: 0. 8)

6 k g

酢酸メチル

1 0 0 k g

エタノール

4 0 k g

上記の素材を密閉容器に投入し、加熱し、攪拌しながら、完全に溶解、濾過した。
これに 1 0 k g の上記酸化ケイ素分散液Aを攪拌しながら加えて、さらに 3 0 分間

15 攪拌した後、濾過し、添加液Dを調製した。

(ドープ原液Eの調製)

セルロースアセテートプロピオネート (アセチル置換度: 2. 0、

プロピオニル基置換度: 0. 8)

1 0 0 k g

酢酸メチル

2 9 0 k g

20 エタノール

8 5 k g

KE-6 0 4 (荒川化学工業)

1 5 k g

PUVA-3 0 M (大塚化学 (株) 製)

5 k g

溶剤を密閉容器に投入し、攪拌しながら素材を投入し、加熱、攪拌しながら、完全に溶解、混合した。ドープを流延する温度まで下げて一晩静置し、脱泡操作を施した後、溶液を安積濾紙（株）製の安積濾紙No. 244を使用して濾過し、ドープ原液Eを調製した。

- 5 更に溶液100kgあたり添加液Dを2kgの割合で添加し、インラインミキサー（東レ静止型管内混合機Hi-Mixer、SWJ）で十分混合し、濾過し、ドープEを調製した。

《ドープGの調製》

（酸化ケイ素分散液Fの調製）

- | | | |
|----|------------------------|-----|
| 10 | アエロジル200V（日本アエロジル（株）製） | 1kg |
| | エタノール | 9kg |

上記素材をディゾルバで30分間攪拌混合した後、マントンゴーリン型高圧分散装置を用いて分散を行った。

（添加液Eの調製）

- | | | |
|----|----------------------------|-------|
| 15 | セルローストリアセテート（アセチル置換度：2.88） | 6kg |
| | メチレンクロライド | 140kg |

上記素材を密閉容器に投入し、加熱し、攪拌しながら、完全に溶解、濾過した。これに10kgの上記酸化ケイ素分散液Fを攪拌しながら加えて、さらに30分間攪拌した後、濾過し、添加液Eを調製した。

- 20 （ドープ原液Gの調製）

| | |
|-----------|-------|
| メチレンクロライド | 440kg |
| エタノール | 35kg |

トリアセチルセルロース（アセチル置換度：2.88）

100 kg

トリフェニルフォスフェート

9 kg

エチルフタリルエチルグリコレート

4 kg

5 チヌピン326（チバスペシャルティケミカルズ社製） 0.4 kg

チヌピン109（チバスペシャルティケミカルズ社製） 0.9 kg

チヌピン171（チバスペシャルティケミカルズ社製） 0.9 kg

10 溶剤を密閉容器に投入し、攪拌しながら素材を投入し、加熱、攪拌しながら、完全に溶解、混合した。ドープを流延する温度まで下げて一晩静置し、脱泡操作を施した後、溶液を安積濾紙（株）製の安積濾紙No. 244を使用して濾過し、ドープ原液Gを調製した。

更に溶液100 kgあたり添加液Eを2 kgの割合で添加し、インラインミキサー（東レ静止型管内混合機Hi-Mixer、SWJ）で十分混合し、濾過し、ドープGを調製した。

15 尚、上記記載のドープC、E、Gの各々の調製に用いたセルロースエステルの置換度は下記に記載の方法を用いて測定した。

《セルロースエステルの置換度の測定》

ASTM-D817-96に規定の方法に準じて行った。

《セルロースエステルフィルムの作製》

20 上記で調製したドープC、E及びGを用いて下記のようにしてセルロースエステルフィルム1～3を作製した。

（セルロースエステルフィルム1の作製）

ドープCを濾過した後、ベルト流延装置を用い、ドープ温度35℃で30℃のステンレスバンド支持体上に均一に流延した。その後、剥離可能な範囲まで乾燥させた後、ステンレスバンド支持体上からウェブを剥離した。このときのウェブの残留溶媒量は35%であった。

- 5 ステンレスバンド支持体から剥離した後、幅方向に保持しながら115℃で乾燥させた後、幅保持を解放して、ロール搬送しながら120℃の乾燥ゾーンで乾燥を終了させ、フィルム両端に幅10mm、高さ5 μ mのナーリング加工を施して、膜厚80 μ mのセルロースエステルフィルム1を作製した。フィルム幅は1300mm、巻き取り長は1500mとした。

- 10 (セルロースエステルフィルム2、3の作製)

ドープCをドープEに替えた以外は同様にして、膜厚80 μ mのセルロースエステルフィルム2を作製した。また、ドープEをドープGに替えた以外は同様にして、膜厚80 μ mのセルロースエステルフィルム3を作製した。

- 15 上記で得られたセルロースエステルフィルム1～3については、下記の方法で保留性を評価した。その結果、80℃、90%RHの条件下で48時間放置した前後の質量変化から求められた保留性は、セルロースエステルフィルム1、2、3がそれぞれ5.1%、0.4%、5.0%であった。

《保留性の評価方法》

- 20 試料を10cm×10cmのサイズに断裁し、23℃、55%RHの雰囲気下で24時間放置後の質量を測定して、80℃、90%RHの条件下で48時間放置した。処理後の試料の表面を軽く拭き、23℃、55%RHで1日放置後の質量を測定して、以下の方法で保留性(質量%)を計算した。

保留性 = { (放置前の質量 - 放置後の質量) / 放置前の質量 } × 100

《基材フィルムの作製》

上記で得られたセルロースエステルフィルム1～3を用いて、下記のように基材フィルムを作製した

5 (基材フィルム1の作製)

前述の方法で作製したセルロースエステルフィルム1をそのまま、基材フィルム1として用いる。

(基材フィルム2の作製)

前述の方法で作製したセルロースエステルフィルム1の片面(b面：流延製膜時にベルト支持体にドープが接していた側をb面と定義する)に下記の塗布組成物
10 (2)をウェット膜厚で13 μmとなるように押し出しコートし、次いで80℃に設定された乾燥部で乾燥した後、120 mJ / cm²で紫外線照射し、乾燥膜厚で4 μmの中心線平均表面粗さ(Ra)15 nmのクリアハードコート層を設けた。

(基材フィルム3の作製)

15 前述の方法で作製したセルロースエステルフィルム1の片面(b面)に下記の塗布組成物(3)をウェット膜厚で13 μmとなるように押し出しコートし、次いで80℃に設定された乾燥部で乾燥した後、120 mJ / cm²で紫外線照射し、乾燥膜厚で5 μmの防眩層(中心線平均表面粗さ(Ra)0.3 μm)を設けた。

(基材フィルム4～6の作製)

20 上記の基材フィルム1～3の作製において、セルロースエステルフィルム1をセルロースエステルフィルム2に変更した以外は同様にして、基材フィルム4～6を各々、作製した。

(基材フィルム 7～9 の作製)

上記の基材フィルム 1～3 の作製において、セルロースエステルフィルム 1 をセルロースエステルフィルム 3 に変更した以外は同様にして、基材フィルム 7～9 を各々、作製した。但し、セルロースエステルフィルム 3 は、クリアハードコート層、
 5 防眩層の塗布の前に、下記の塗布組成物 (1) をセルロースエステルフィルムの a 面 (流延製膜の際にベルト支持体に接していた側 (b 面) の反対側の面) に、ウェット膜厚 13 μm となるように押し出しコートし、乾燥温度 80℃ にて乾燥させ、バックコート層を塗設した。

以下に上記記載の基材フィルムの作製に用いた塗布組成物 (1)、(2) の組成
 10 及び塗布組成物 (3) の調製方法を示す。

塗布組成物 (1) (バックコート層塗布組成物)

| | |
|---------------|---------|
| アセトン | 30 質量部 |
| 酢酸エチル | 45 質量部 |
| イソプロピルアルコール | 10 質量部 |
| 15 ジアセチルセルロース | 0.5 質量部 |

超微粒子シリカ 2% アセトン分散液 (アエロジル 200V: 日本アエロジル (株) 製)
 0.1 質量部

塗布組成物 (2) (クリアハードコート (CHC) 層塗布組成物)

| | |
|--------------------------------|--------|
| ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体 | 60 質量部 |
| 20 ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 2 量体 | 20 質量部 |
| ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 3 量体以上の成分 | 20 質量部 |

- | | | |
|----|--|----------|
| | ジメトキシベンゾフェノン光反応開始剤 | 4 質量部 |
| | 酢酸エチル | 5 0 質量部 |
| | メチルエチルケトン | 5 0 質量部 |
| | イソプロピルアルコール | 5 0 質量部 |
| 5 | 塗布組成物 (3) (防眩層作製の調製) | |
| | 酢酸エチル | 5 0 質量部 |
| | メチルエチルケトン | 5 0 質量部 |
| | イソプロピルアルコール | 5 0 質量部 |
| | サイリシア 4 3 1 (平均粒径 2. 5 μm) | |
| 10 | (富士シリシア化学 (株) 製) | 2. 5 質量部 |
| | アエロジル R 9 7 2 V (平均粒径 1 6 nm) | |
| | (日本アエロジル (株) 製) | 2 質量部 |
| | 以上を高速攪拌機 (TK ホモミキサー、特殊機化工業 (株) 製) で攪拌し、その後衝突型分散機 (マントンゴーリン、ゴーリン (株) 製) で分散した後、下記の成分を添加し、塗布組成物 (3) を調製した。 | |
| 15 | ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体 | 6 0 質量部 |
| | ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 2 量体 | 2 0 質量部 |
| | ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 3 量体以上の成分 | 2 0 質量部 |
| 20 | ジメトキシベンゾフェノン光反応開始剤 | 4 質量部 |
- 得られた基材フィルム 1 ~ 9 を下記の表 1 に示す。

【表 1】

| 基材フィルム | 支持体 | a面塗布層 | b面塗布層 |
|---------|----------------|---------|------------|
| 基材フィルム1 | セルロースエステルフィルム1 | なし | なし |
| 基材フィルム2 | セルロースエステルフィルム1 | なし | クリアハードコート層 |
| 基材フィルム3 | セルロースエステルフィルム1 | なし | 防眩層 |
| 基材フィルム4 | セルロースエステルフィルム2 | なし | なし |
| 基材フィルム5 | セルロースエステルフィルム2 | なし | クリアハードコート層 |
| 基材フィルム6 | セルロースエステルフィルム2 | なし | 防眩層 |
| 基材フィルム7 | セルロースエステルフィルム3 | バックコート層 | なし |
| 基材フィルム8 | セルロースエステルフィルム3 | バックコート層 | クリアハードコート層 |
| 基材フィルム9 | セルロースエステルフィルム3 | バックコート層 | 防眩層 |

(本発明の実施例 1)

《光学フィルムの作製》

- 5 表 1 に記載の基材フィルム 8 を用い、図 2 に示す放電処理容器を図 6 のプラズマ放電処理装置を用い、上記本発明の誘電体被覆電極セット B の作製にて作製した電極セットを設置して、表 2 記載の反射防止膜を有する光学フィルム 8 A ~ 8 O を各々、作製した。

- ただし、プラズマ発生に用いる使用電源は、神鋼電機製高周波電源 (50 kHz)、
- 10 ハイデン研究所製インパルス高周波電源 (連続モードで使用 100 kHz)、パール工業製高周波電源 (200 kHz)、パール工業製高周波電源 (800 kHz)、日本電子製高周波電源 (13.56 MHz)、パール工業製高周波電源 (150 M

Hz)を使用した。

《放電条件》

放電出力を0.1～100W/cm²の間で変化させた。

《反応性ガス》

- 5 プラズマ処理に用いた混合ガス（反応性ガス）の組成を以下に記す。

（酸化チタン層形成用）

不活性ガス：アルゴン 98.75体積%

反応性ガス1：水素ガス（混合ガス全体に対し1%）

- 10 反応性ガス2：テトライソプロポキシチタン蒸気（150℃に加熱した液体にアルゴンガスをバブリング） 反応ガス全体に対し0.25体積%

基材フィルム8のハードコート層の上に、上記反応性ガス、上記放電条件により、連続的に大気圧プラズマ処理して、100nmの薄膜を設けた。得られた薄膜について、屈折率の測定を行った。

《屈折率・膜厚の測定》

- 15 前記薄層の分光反射率は分光光度計1U-4000型（日立製作所製）を用いて、5度正反射の条件にて反射率の測定を行った。測定は、観察側の裏面を粗面化処理した後、黒色のスプレーを用いて光吸収処理を行い、フィルム裏面での光の反射を防止して、反射率（400nm～700nmの波長について）の測定を行った。該スペクトルのλ/4値より光学膜厚を算出し、それを基に屈折率を算出した。又、
- 20 反射スペクトルの結果から膜厚を算出した。ここでは550nmの屈折率を代表値として採用した。

【表 2】

| | 電源周波数 (サイン波) | 放電出力 | 屈折率 | |
|----------|-----------------|----------------------|------|-----|
| 光学フィルム8A | 200kHz | 1.2W/cm ² | 2.2 | 本発明 |
| 光学フィルム8B | 200kHz | 25W/cm ² | 2.32 | 本発明 |
| 光学フィルム8C | 800kHz | 1.2W/cm ² | 2.25 | 本発明 |
| 光学フィルム8D | 800kHz | 25W/cm ² | 2.34 | 本発明 |
| 光学フィルム8E | 13.56MHz | 1.2W/cm ² | 2.28 | 本発明 |
| 光学フィルム8F | 13.56MHz | 25W/cm ² | 2.34 | 本発明 |
| 光学フィルム8G | 150MHz | 1.2W/cm ² | 2.22 | 本発明 |
| 光学フィルム8H | 150MHz | 25W/cm ² | 2.31 | 本発明 |
| 光学フィルム8I | 50kHz | 1.2W/cm ² | 1.75 | 比較例 |
| 光学フィルム8J | 50kHz | 25W/cm ² | 1.8 | 比較例 |
| 光学フィルム8K | 100kHz | 0.8W/cm ² | 1.81 | 比較例 |
| 光学フィルム8L | 100kHz | 1.2W/cm ² | 1.85 | 比較例 |
| 光学フィルム8M | 200kHz | 0.8W/cm ² | 1.88 | 比較例 |
| 光学フィルム8N | 13.56MHz | 0.8W/cm ² | 1.9 | 比較例 |
| 光学フィルム8O | 150MHz | 0.8W/cm ² | 1.9 | 比較例 |

明らかに本発明の光学フィルム 8 A～8 Hは、屈折率が向上し、良質な膜が形成されていることが確認された。

5 実施例 2

《光学フィルムの作製》

表 1 に記載の基材フィルム 1～9 を用い、実施例 1 と同じプラズマ放電処理装置を用いて、光学フィルム 2 2～3 2 を各々作製した。作製の詳細は下記に示す。

ただし、光学フィルム 2 2～3 0 については、ロール電極の誘電体表面粗さを R
max 5 μm、使用電源は日本電子（株）製高周波電源 J R F - 1 0 0 0 0 にて周
波数 1 3 . 5 6 M H z の電圧で、且つ、2 0 W / c m ² の電力を供給した（トータル電力 8 4 k W）。

また、光学フィルム 3 1 および 3 2 については、ロール電極の誘電体表面粗さを

それぞれ $R_{max} 37 \mu\text{m}$ および $R_{max} 11 \mu\text{m}$ とし、また両者とも周波数 50 kHz で、且つ、 0.5 W/cm^2 の電力を供給した（トータル電力 2.1 kW ）。

《反応性ガス》

プラズマ処理に用いた混合ガス（反応性ガス）の組成を以下に記す。

5 （酸化珪素層形成用）

不活性ガス：アルゴン 98.25 体積%

反応性ガス 1：水素ガス 1.5 体積%

反応性ガス 2：テトラメトキシシラン蒸気（アルゴンガスにてバブリング） 0.25 体積%

10 （酸化チタン層形成用）

不活性ガス：アルゴン 98.9 体積%

反応性ガス 1：水素ガス 0.8 体積%

反応性ガス 2：テトライソプロポキシチタン蒸気（ 150°C に加熱した液体にアルゴンガスをバブリング） 0.3 体積%

15 上記条件にて、基材フィルム 1～9 の b 面側（ドープをステンレスベルト支持体上で流延製膜時、ベルト支持体に接していた側を b 面とする。）に連続的に大気圧プラズマ処理し、順に高屈折率層（屈折率 2.3 、膜厚 13 nm ）、低屈折率層（屈折率 1.44 、膜厚 35 nm ）、高屈折率層（屈折率 2.3 、膜厚 122 nm ）、低屈折率層（屈折率 1.44 、膜厚 89 nm ）の 4 層を設けた。

20 得られた反射防止膜を有する光学フィルムについて、反射率の測定、工程の汚れの評価を行った。

尚、光学フィルム $22 \sim 30$ の酸化珪素層および酸化チタン層の炭素含有率はそ

れぞれ1.2質量%、光学フィルム31および32の酸化珪素層および酸化チタン層の炭素含有率はそれぞれ10.8質量%であった。

《反射率（最低反射率）の測定》

光学フィルムの分光反射率は分光光度計1U-4000型（日立製作所製）を用いて、5度正反射の条件にて反射率の測定を行った。測定は、観察側の裏面を粗面化処理した後、黒色のスプレーを用いて光吸収処理を行い、フィルム裏面での光の反射を防止して、反射率（400nm～700nmの波長について）の測定を行った。その結果、本発明の方法で形成された薄膜を有する光学フィルム22～30は反射率が0.2%未満でほぼフラットな反射スペクトルを有し、反射防止性能に優れていることが確認されたが、比較の光学フィルム31および32は、反射率を十分低減できなかった。これは、屈折率自体が低いものしか作製できなかったことと、膜厚変動が大きかったことの両方に起因していると考えられる。

《剥離試験》

JIS K5400に準拠した碁盤目試験を行った。形成された薄膜の表面に片刃のカミソリの刃を面に対して90°の角度で切り込みを1mm間隔で縦横に11本入れ、1mm角の碁盤目を100個作製した。この上に市販のセロファンテープを張り付け、その一端を手で持って垂直に力強く引張って剥がし、切り込み線からの貼られたテープ面積に対する薄膜が剥がされた面積の割合を

A：全く剥離されなかった

20 B：剥離された面積割合が10%未満であった

C：剥離された面積割合が10%以上であった

の如くランク評価した。

《工程の汚れ》

プラズマ処理を行った後のプラズマ処理室内の工程の汚れを確認し、目視で

◎：汚れがほとんど確認できない

○：わずかに汚れが確認されるが問題ないレベル

5 △：汚れが認められ、清掃が望ましいレベル

×：汚れに基因する故障の恐れがあるレベル

のような4段階のランク評価を行った。

【表3】

| | | 平均反射率 | 工程の汚れ | 剥離試験 | |
|----------|---------|-------|-------|------|-----|
| 光学フィルム22 | 基材フィルム1 | 0.2% | △ | A | 本発明 |
| 光学フィルム23 | 基材フィルム2 | 0.2% | ○ | A | 本発明 |
| 光学フィルム24 | 基材フィルム3 | 0.2% | ○ | A | 本発明 |
| 光学フィルム25 | 基材フィルム4 | 0.2% | ◎ | A | 本発明 |
| 光学フィルム26 | 基材フィルム5 | 0.2% | ◎ | A | 本発明 |
| 光学フィルム27 | 基材フィルム6 | 0.2% | ◎ | A | 本発明 |
| 光学フィルム28 | 基材フィルム7 | 0.2% | △ | A | 本発明 |
| 光学フィルム29 | 基材フィルム8 | 0.2% | ○ | A | 本発明 |
| 光学フィルム30 | 基材フィルム9 | 0.2% | ○ | A | 本発明 |
| 光学フィルム31 | 基材フィルム2 | 3.5% | × | C | 比較例 |
| 光学フィルム32 | 基材フィルム2 | 5.1% | × | C | 比較例 |

10 実施例3

《光学フィルムの作製》

表1に記載の基材フィルム1～9を用い、実施例1と同じプラズマ放電処理装置を用いて、光学フィルム33～43を各々、作製し、表面比抵抗、工程の汚れ、剥離性を評価した。作製の詳細は下記に示す。

15 ただし、光学フィルム33～41については、ロール電極の誘電体表面粗さを $R_{max} 5 \mu m$ 、使用電源は日本電子(株)製高周波電源JRF-10000にて周

波数 13.56 MHz の電圧で、且つ、 20 W/cm^2 の電力を供給した（トータル電力 84 kW）。

また、光学フィルム 42 および 43 については、ロール電極の誘電体表面粗さをそれぞれ $R_{\text{max}} 37 \mu\text{m}$ および $R_{\text{max}} 11 \mu\text{m}$ とし、また両者とも周波数 50 kHz で、且つ、 0.5 W/cm^2 の電力を供給した（トータル電力 2.1 W）。

（導電層形成用）

不活性ガス： アルゴン

反応性ガス： テトラブチル錫にアルゴンをパブリングして、別途トリエチルインジウムにアルゴンをパブリングして、1対1で混合したものを使用した。

10 【表 4】

| | | 表面比抵抗 Ω/\square | 工程の汚れ | 剥離 試験 | |
|----------|---------|---------------------------|-------|----------|-----|
| 光学フィルム33 | 基材フィルム1 | 10^4 | △ | A | 本発明 |
| 光学フィルム34 | 基材フィルム2 | 10^4 | ○ | A | 本発明 |
| 光学フィルム35 | 基材フィルム3 | 10^4 | ○ | A | 本発明 |
| 光学フィルム36 | 基材フィルム4 | 10^4 | ◎ | A | 本発明 |
| 光学フィルム37 | 基材フィルム5 | 10^4 | ◎ | A | 本発明 |
| 光学フィルム38 | 基材フィルム6 | 10^4 | ◎ | A | 本発明 |
| 光学フィルム39 | 基材フィルム7 | 10^4 | △ | A | 本発明 |
| 光学フィルム40 | 基材フィルム8 | 10^4 | ○ | A | 本発明 |
| 光学フィルム41 | 基材フィルム9 | 10^4 | ○ | A | 本発明 |
| 光学フィルム42 | 基材フィルム2 | 10^5 | × | B | 比較例 |
| 光学フィルム43 | 基材フィルム2 | 10^7 | × | B | 比較例 |

《表面比抵抗》

偏光板用保護フィルムを 23°C 、55% RH の条件のもとで、6 時間調湿した後、同条件で塗膜の表面の表面比抵抗値を絶縁抵抗測定器（川口電気社製 VE-30 型）を用いて測定した。測定に用いた電極は、2 本の電極（試料と接触する部分が

1 cm×5 cm)を間隔を1 cmで平行に配置し、該電極に試料を接触させて測定し、測定値を5倍にした値を表面比抵抗値 Ω/cm^2 とした。

実施例 4

実施例 3で製造した光学フィルム 33、36、39に各々の導電層上に塗布組成物(2)又は塗布組成物(3)を塗設し、更に反射防止加工、防汚層を形成して光学フィルム 44～49を得た。

《クリアハードコート (CHC) 層の塗設》

前述の方法で作製した光学フィルム 33、36、39のそれぞれの導電層の上に下記の塗布組成物(2)をグラビアコートし、次いで80℃に設定された乾燥部で乾燥した後、120 mJ/cm²で紫外線照射し、乾燥膜厚で3 μm の中心線表面粗さ(Ra) 13 nmのクリアハードコート層を設けた。

《防眩層の塗設》

前述の方法で作製した光学フィルム 33、36、39のそれぞれの導電層の上に上記の塗布組成物(3)をグラビアコートし、次いで80℃に設定された乾燥部で乾燥した後、120 mJ/cm²で紫外線照射し、乾燥膜厚で3 μm の防眩層(中心線平均表面粗さ(Ra) 0.25 μm)を設けた。

(クリアハードコート層 (CHC層) 塗布組成物)

| | |
|------------------------------|-------|
| ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体 | 60質量部 |
| ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート2量体 | 20質量部 |
| ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート3量体以上の成分 | 20質量部 |
| ジメトキシベンゾフェノン光反応開始剤 | 4質量部 |

| | |
|-------------|-------|
| 酢酸エチル | 50質量部 |
| メチルエチルケトン | 50質量部 |
| イソプロピルアルコール | 50質量部 |

- 更に、クリアハードコート層（CHC層）あるいは防眩層の上に実施例2と同様の方法で酸化チタン層と酸化珪素層を形成し、反射防止加工を行った。すなわち、実施例1と同様のプラズマ放電処理装置を使用して、各々のフィルムのCHC層あるいは防眩層の上に連続的に大気圧プラズマ処理して、順に酸化チタン層（屈折率2.3、膜厚13nm）、酸化珪素層（屈折率1.44、膜厚35nm）、酸化チタン層（屈折率2.2、膜厚122nm）、酸化珪素層（屈折率1.44、膜厚89nm）の4層を設けた。

更に反応性ガスを防汚層形成用として膜厚1nm程度の防汚層を形成した。

（防汚層形成用）

不活性ガス： アルゴン 99.8体積%

反応性ガス： 6フッ化プロピレン 0.2体積%

15 【表5】

| | 基材 | | 反射防止加工 | 防汚層 |
|----------|----------|------|--------|-----|
| 光学フィルム44 | 光学フィルム33 | CHC層 | 有 | 有 |
| 光学フィルム45 | 光学フィルム33 | 防眩層 | 有 | 有 |
| 光学フィルム46 | 光学フィルム36 | CHC層 | 有 | 有 |
| 光学フィルム47 | 光学フィルム36 | 防眩層 | 有 | 有 |
| 光学フィルム48 | 光学フィルム39 | CHC層 | 有 | 有 |
| 光学フィルム49 | 光学フィルム39 | 防眩層 | 有 | 有 |

得られた光学フィルムはいずれも反射率が均一で指紋を付けてもきれいにふき取ることができた。

実施例5

実施例 4 で作製した光学フィルム 4 4 ~ 4 9 を用いて、以下に述べる方法に従って、偏光板を作製し、評価を行った。

下記の方法に従って、光学フィルム 4 4 を偏光板用保護フィルムとして用いた本発明の偏光板 4 4 を作製した。

5 1. 偏光膜の作製

厚さ 1 2 0 μm の長尺のポリビニルアルコールフィルムを、一軸延伸（温度 1 1 0 $^{\circ}\text{C}$ 、延伸倍率 5 倍）した。これをヨウ素 0. 0 7 5 g、ヨウ化カリウム 5 g、水 1 0 0 g の比率からなる水溶液に 6 0 秒間浸漬し、次いでヨウ化カリウム 6 g、ホウ酸 7. 5 g、水 1 0 0 g の比率からなる 6 8 $^{\circ}\text{C}$ の水溶液に浸漬した。これを水洗、
10 乾燥し長尺の偏光膜を得た。

2. 偏光板の作製

次いで、下記工程 1 ~ 5 に従って、偏光膜と偏光板用保護フィルムとを貼り合わせて偏光板を作製した。

工程 1 : 実施例 4 で作製した長尺の光学フィルム 4 4 の、2 m o 1 / L の水酸化
15 ナトリウム溶液に 6 0 $^{\circ}\text{C}$ で 9 0 秒間浸漬し、次いで水洗、乾燥させた。反射防止膜を設けた面にはあらかじめ剥離性の保護フィルム（ポリエチレンテレフタレート製）を張り付けて保護した。

同様に長尺のセルロースエステルフィルムを 2 m o 1 / L の水酸化ナトリウム溶液に 6 0 $^{\circ}\text{C}$ で 9 0 秒間浸漬し、次いで水洗、乾燥させた。

20 工程 2 : 前述の長尺の偏光膜を固形分 2 質量% のポリビニルアルコール接着剤槽中に 1 ~ 2 秒間浸漬した。

工程 3 : 工程 2 で偏光膜に付着した過剰の接着剤を軽く取り除き、それを工程 1

でアルカリ処理した光学フィルム44とセルロースエステルフィルムで挟み込んで、積層配置した。

工程4：2つの回転するローラにて20～30N/cm²の圧力で約2m/minの速度で張り合わせた。このとき気泡が入らないように注意して実施した。

- 5 工程5：80℃の乾燥機中にて工程4で作製した試料を2分間乾燥処理し、本発明の偏光板44を作製した。

次いで、偏光板44の作製において、光学フィルム44に代えて、同じく実施例4で作製した光学フィルム45～49を用いた以外は同様にしてそれぞれ偏光板を作製した。又、光学フィルム31を用いた以外は同様にして比較の偏光板31を

- 10 作製した。

市販の液晶表示パネル(NEC製 カラー液晶ディスプレイ MultiSyn c LCD1525J 型名 LA-1529HM)の最表面の偏光板を注意深く剥離し、ここに偏光方向を合わせた本発明の偏光板44～49又は比較例である偏光板31を張り付けた。それぞれの液晶表示パネルについて、目視にて観察した結果、本発明の偏光板を用いた液晶表示パネルは、比較例の偏光板を用いた液晶表示

- 15 パネルに対し反射光のむらもなく、表示性能に優れていることが確認された。

【表6】

| | 基材 | 反射光むら | |
|-------|----------|--------|-----|
| 偏光板44 | 光学フィルム44 | 認められない | 本発明 |
| 偏光板45 | 光学フィルム45 | 認められない | 本発明 |
| 偏光板46 | 光学フィルム46 | 認められない | 本発明 |
| 偏光板47 | 光学フィルム47 | 認められない | 本発明 |
| 偏光板48 | 光学フィルム48 | 認められない | 本発明 |
| 偏光板49 | 光学フィルム49 | 認められない | 本発明 |
| 偏光板31 | 光学フィルム31 | 著しい | 比較例 |

実施例 6

日本真空製真空製膜装置LOAD-LOCK TYPE VACUUM ROLL COATER EWA-310を用いて、基材フィルム8に対し TiO_2 薄膜を100nm製膜したフィルム90及び実施例1で作製した光学フィルム8A、
5 8C、8D、8F、8Iおよび8Nに対し、下記の方法で炭素含有率の測定を行った。更にこれらの光学フィルムに対し耐傷性を評価した。

＜炭素含有率の測定＞

炭素含有率は、XPS表面分析装置を用いてその値を測定する。XPS表面分析装置としては、特に限定なく、いかなる機種も使用することができるが、本実施例
10 においてはVGサイエンティフィックス社製ESCALAB-200Rを用いた。X線アノードにはMgを用い、出力600W（加速電圧15kV、エミッション電流40mA）で測定した。エネルギー分解能は、清浄なAg 3d5/2ピークの半値幅で規定したとき、1.5～1.7eVとなるように設定した。測定をおこなう
15 前に、汚染による影響を除くために、薄膜の膜厚の10～20%の厚さに相当する表面層をエッチング除去する必要がある。表面層の除去には、希ガスイオンが利用できるイオン銃を用いることが好ましく、イオン種としては、He、Ne、Ar、Xe、Krなどが利用できる。本測定においては、Arイオンエッチングを用いて表面層を除去した。

まず、結合エネルギー0eVから1100eVの範囲を、データ取り込み間隔1.
20 0eVで測定し、いかなる元素が検出されるかを求めた。

次に、検出された、エッチングイオン種を除く全ての元素について、データの取り込み間隔を0.2eVとして、その最大強度を与える光電子ピークについてナロ

ースキャンをおこない、各元素のスペクトルを測定した。得られたスペクトルは、測定装置、あるいは、コンピュータの違いによる含有率算出結果の違いを生じせしめなくするために、VAMAS-SCA-JAPAN製のCOMMON DATA PROCESSING SYSTEM (Ver. 2.3以降が好ましい) 上に転送した後、同ソフトで処理をおこない、炭素含有率の値を原子数濃度 (atomic concentration) として求めた。

定量処理をおこなう前に、各元素についてCount Scaleのキャリブレーションをおこない、5ポイントのスージング処理をおこなった。定量処理では、バックグラウンドを除去したピークエリア強度 (cps * eV) を用いた。バックグラウンド処理には、Shirleyによる方法を用いた。

Shirley法については、D. A. Shirley, Phys. Rev., B5, 4709 (1972) を参考にすることができる。

<耐傷性の測定法>

1×1 cmの面にスチールウールを貼り付けたプローブを、光学フィルムの薄膜面に250 gの荷重をかけて押し付け10回往復運動させた後、擦り傷の入る本数を測定する。

【表7】

| | 製膜手段 | 炭素含有率(質量%) | 耐傷性 | 備考 |
|----------|---------|------------|-----|-----|
| 光学フィルム8A | 大気圧プラズマ | 5 | 1本 | 本発明 |
| 光学フィルム8C | 大気圧プラズマ | 3 | 0本 | 本発明 |
| 光学フィルム8D | 大気圧プラズマ | 0.3 | 0本 | 本発明 |
| 光学フィルム8F | 大気圧プラズマ | 0.2 | 1本 | 本発明 |
| 光学フィルム8I | 大気圧プラズマ | 23 | 34本 | 比較例 |
| 光学フィルム8N | 大気圧プラズマ | 7 | 21本 | 比較例 |
| 光学フィルム90 | 真空蒸着 | 検出されず | 27本 | 比較例 |

薄膜中の炭素含有率が、本発明の範囲の場合、耐傷性が向上することが分かる。

実施例 7

《光学フィルムの作製》

表 1 に記載の基材フィルム 8 を用い、実施例 1 と同じプラズマ放電処理装置を用
5 いて、光学フィルム 50～55 を各々作製した。ただし、用いた電極セットを、本
発明の誘電体被覆電極セット B から同 A に変更した。

ただし、放電面積、電力、印加方法を、表 8 のように変更して作製した。

作製の詳細は下記に示す。放電面積の調整は、幅手を 100 cm に変更し（これに
伴い基材巾も変更）、角柱型の印加電極の搬送方向の長さや本数を変更した。

10 《印加方法》

連続サイン波：周波数 13.56 MHz

《反応性ガス》

プラズマ処理に用いた混合ガス（反応性ガス）の組成を以下に記す。

（酸化チタン層形成用）

15 不活性ガス：アルゴン 98.8 体積%

反応性ガス 1：水素ガス 1.0 体積%

反応性ガス 2：テトライソプロポキシチタン蒸気（150℃に加熱した液体にア
ルゴンガスをバブリング）0.2 体積%

上記条件にて、基材フィルム 8 の b 面側（ドープをステンレスベルト支持体上で
20 流延製膜時、ベルト支持体に接していた側を b 面とする。）に大気圧プラズマ処理
し、酸化チタンを主成分とする層（屈折率 2.3、膜厚 100 nm）を設けた。得
られた光学フィルムについて、膜厚偏差および屈折率分布の評価を行った。結果を

合わせて表 8 に示す。

＜膜厚偏差の評価法＞

実施例 1 で行った膜厚測定法により、1 cm 間隔で、巾手 100 cm に渡り 9 点測定し、膜厚偏差を評価した。

$$5 \quad \text{膜厚偏差} = \sqrt{\frac{\text{測定数} \cdot \Sigma (\text{膜厚})^2 - (\Sigma (\text{膜厚}))^2}{\text{測定数} (\text{測定数} - 1)}}$$

＜屈折率分布の評価法＞

実施例 1 で行った屈折率測定法により、1 cm 間隔で、巾手 100 cm に渡り 99 点測定し、屈折率分布を評価した。

$$10 \quad \text{屈折率分布} = \sqrt{\frac{\text{測定数} \cdot \Sigma (\text{屈折率})^2 - (\Sigma (\text{屈折率}))^2}{\text{測定数} (\text{測定数} - 1)}}$$

10 【表 8】

| 試料 No. | 放電面の 搬送方向 長さ cm | 放電面の搬送 方向 長さ/幅手長さ | 放電 面積 cm ² | 出力 密度 W/cm ² | トータル 電力 | 膜厚変差 % | 屈折率分布 |
|-----------|--------------------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------------------|------------|-----------|-----------|
| 50 | 5 | 1/20 | 500 | 15 | 7.5 kW | ±3.5 | 2.21±0.11 |
| 51 | 8 | 2/25 | 800 | 15 | 12 kW | ±3.0 | 2.23±0.11 |
| 52 | 10 | 1/10 | 1000 | 15 | 15 kW | ±1.0 | 2.24±0.10 |
| 53 | 20 | 1/5 | 2000 | 15 | 30 kW | ±0.8 | 2.28±0.03 |
| 54 | 50 | 1/2 | 5000 | 15 | 75 kW | ±0.5 | 2.30±0.02 |
| 55 | 100 | 1/1 | 10000 | 15 | 150 kW | ±0.4 | 2.32±0.02 |

トータル電力が、15 kW を越えることにより優れた屈折率分布を得ることが出来る。また、放電面の搬送方向長さ/幅手長さが、1/10 以上になると膜厚偏差が小さくなり、膜厚均一な成膜が可能であることがわかる。

産業上の利用可能性

15 本発明により、高電圧・高出力にも耐えうる電極システムが得られるようになり、

長時間の生産にも耐えうる安定した放電処理が行え、更には高性能な薄膜が、均一に、高速処理で実現出来るようになった。

請 求 の 範 囲

1. 大気圧または大気圧近傍の圧力下において、対向する2種の電極間に、100 kHzを越えた高周波電圧で、且つ、 $1\text{ W}/\text{cm}^2$ 以上の電力を供給して放電させることにより、反応性ガスをプラズマ状態とし、基材を前記プラズマ状態の反応性ガスに晒すことによって、前記基材上に薄膜を形成することを特徴とする薄膜形成方法。
2. 前記電極に供給するトータル電力が、15 kWを越えることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の薄膜形成方法。
3. 前記高周波電圧が、連続したサイン波であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の薄膜形成方法。
4. 前記基材の薄膜を形成する面と、前記電極のうち少なくとも片側とを相対的に移動させることにより、前記基材上に薄膜を形成することを特徴とする請求の範囲第1項から第3項のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。
5. 前記基材を、前記電極間に位置させ、且つ、前記反応性ガスが前記電極間に導入されることにより前記基材上に薄膜を形成することを特徴とする請求の範囲第1項から第4項のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。
6. 前記電極の放電面の前記移動方向と直行する幅手方向の長さが、前記基材上の薄膜を形成する領域の前記幅手方向の長さと同じ、または、それ以上であることを特徴とする請求の範囲第4項または第5項に記載の薄膜形成方法。
7. 前記電極の放電面の前記幅手方向の長さに対する前記移動方向の長さが、10分の1以上であることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の薄膜形成方法。
8. 前記電極の放電面積が 1000 cm^2 以上であることを特徴とする請求の範

図第 7 項に記載の薄膜形成装置。

9. 前記電極の少なくとも片側の放電面は、誘電体を被覆した誘電体被覆電極であることを特徴とする請求の範囲第 1 項から第 8 項のいずれか 1 項に記載の薄膜形成方法。

5 10. 前記誘電体はセラミックスを溶射後、無機化合物にて封孔処理されたものであることを特徴とする請求の範囲第 9 項に記載の薄膜形成方法。

11. 前記セラミックスがアルミナであることを特徴とする請求の範囲第 10 項に記載の薄膜形成方法。

10 12. 前記封孔処理の無機化合物は、ゾルゲル反応により硬化して形成されたものであることを特徴とする請求の範囲第 10 項または第 11 項に記載の薄膜形成方法。

13. 前記ゾルゲル反応が、エネルギー処理により促進されたことを特徴とする請求の範囲第 12 項に記載の薄膜形成方法。

15 14. 前記エネルギー処理が、200℃以下の熱処理またはUV照射であることを特徴とする請求の範囲第 13 項に記載の薄膜形成方法。

15. 前記封孔処理の無機化合物がゾルゲル反応後に 60 モル%以上の SiO_x を含有することを特徴とする請求の範囲第 12 項から第 14 項のいずれか 1 項に記載の薄膜形成方法。

20 16. 前記誘電体の空隙率が 10 体積%以下であることを特徴とする請求の範囲第 9 項から第 15 項のいずれか 1 項に記載の薄膜形成方法。

17. 前記誘電体の空隙率が 8 体積%以下であることを特徴とする請求の範囲第 16 項に記載の薄膜形成方法。

18. 前記誘電体被覆電極は、耐熱温度が100℃以上であることを特徴とする請求の範囲第9項から第17項のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。
19. 前記誘電体被覆電極は、前記導電性母材と前記誘電体の線熱膨張係数の差が $10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第9項から第18項
- 5 5のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。
20. 前記誘電体の比誘電率が6～45であることを特徴とする請求の範囲第9項から第19項のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。
21. 前記電極の少なくとも一方が冷却手段を有し、前記冷却手段は、前記電極の導電性母材内部に冷却水の通路を有し、該通路に冷却水を通して冷却する構成である
- 10 あることを特徴とする請求の範囲第1項から第20項のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。
22. 前記基材が長尺フィルムであって、少なくとも前記対向する電極のうち片側が前記長尺フィルムと接触し、且つ、前記長尺フィルムの搬送方向に回転するロール電極であり、前記ロール電極と対向する電極は、複数の電極群であることを特徴とする請求の範囲第1項から第21項のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。
- 15 23. 前記電極群のそれぞれが角柱型電極であることを特徴とする請求の範囲第22項に記載の薄膜形成方法。
24. 前記ロール電極の前記基材と接触する面の表面が研磨処理されていることを特徴とする請求の範囲第22項または第23項に記載の薄膜形成方法。
- 20 25. 少なくとも前記ロール電極の前記基材と接触する面の表面粗さ R_{max} が $10 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第24項に記載の薄膜形成方法。
26. 前記長尺フィルムに同伴して前記電極間に持ち込まれる同伴空気が1体積

%未満であることを特徴とする請求の範囲第22項から第25項のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。

27. 前記一つのロール電極および前記電極群に対し、少なくとも一つの電源が接続され、前記電源の供給できるトータル電力が15 kW以上であることを特徴とする請求の範囲第22項から第26項のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。

28. 前記電極間に、前記反応性ガスと不活性ガスとを含有する混合ガスを導入し、前記混合ガスは、不活性ガスを99.9～90体積%含有していることを特徴とする請求の範囲第1項から第27項のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。

29. 前記混合ガスが、アルゴンガスを90体積%以上含有することを特徴とする請求の範囲第28項に記載の薄膜形成方法。

30. 前記混合ガスが、酸素、オゾン、過酸化水素、二酸化炭素、一酸化炭素、水素、窒素から選択される成分を0.01～5体積%含有していることを特徴とする請求の範囲第28項または第29項に記載の薄膜形成方法。

31. 前記反応性ガスが、有機金属化合物および有機化合物から選択される成分を含有していることを特徴とする請求の範囲第1項から第30項のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。

32. 前記有機金属化合物がLi, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Ir, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Ce, Pr, Nd, Pm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選択される金属を含むことを特徴とする請求の範囲第31項に記載の薄膜形成方法。

33. 有機金属化合物が金属アルコキシド、アルキル化金属、金属錯体から選ばれることを特徴とする請求の範囲第32項に記載の薄膜形成方法。
34. 前記薄膜が、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属硼化物から選ばれる化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第1項から第33項の
5 いずれか1項に記載の薄膜形成方法。
35. 前記薄膜が、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属硼化物から選ばれる化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第34項に記載の薄膜形成方法。
36. 前記薄膜が、金属酸化物を含有することを特徴とする請求の範囲第35項に記載の薄膜形成方法。
- 10 37. 前記薄膜中の炭素含有率が、0.1～5質量%であることを特徴とする請求の範囲第35項または第36項に記載の薄膜形成方法。
38. 前記薄膜中の炭素含有率が、0.2～5質量%であることを特徴とする請求の範囲第37項に記載の薄膜形成方法。
39. 前記薄膜中の炭素含有率が、0.3～3質量%であることを特徴とする請求の範囲第38項に記載の薄膜形成方法。
15
40. 前記薄膜の膜厚が、0.1～1000nmであることを特徴とする請求の範囲第1項から第39項のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。
41. 前記薄膜が、電極膜、誘電体保護膜、半導体膜、透明導電膜、エレクトロクロミック膜、蛍光膜、超伝導膜、誘電体膜、太陽電池膜、反射防止膜、耐摩耗性
20 膜、光学干渉膜、反射膜、帯電防止膜、導電膜、防汚膜、ハードコート膜、下引き膜、バリア膜、電磁波遮蔽膜、赤外線遮蔽膜、紫外線吸収膜、潤滑膜、形状記憶膜、磁気記録膜、発光素子膜、生体適合膜、耐食性膜、触媒膜、ガスセンサ膜、装飾膜

- から選択されるいずれかの薄膜であることを特徴とする請求の範囲第 1 項から第 4 0 項のいずれか 1 項に記載の薄膜形成方法。
- 4 2. 前記薄膜が、反射防止膜であることを特徴とする請求の範囲第 4 1 項に記載の薄膜形成方法。
- 5 4 3. 前記基材がセルロースエステルを材料として含有することを特徴とする請求の範囲第 2 0 項に記載の薄膜形成方法。
- 4 4. 請求の範囲第 1 項から第 4 3 項のいずれか 1 項に記載の薄膜形成方法により形成された薄膜を基材上に有する物品。
- 4 5. 反射防止膜を有する光学フィルムであることを特徴とする請求の範囲第 4 10 4 項に記載の物品。
- 4 6. 前記反射防止膜が、屈折率 1. 6 ~ 2. 4 の酸化チタンを主成分とする高屈折率層と、屈折率 1. 3 ~ 1. 5 の酸化ケイ素を主成分とする低屈折率層とを有することを特徴とする請求の範囲第 4 5 項に記載の物品。
- 4 7. 前記高屈折率層の屈折率が 2. 2 以上であることを特徴とする請求の範囲 15 第 4 6 項に記載の物品。
- 4 8. 基材上に金属酸化物を主成分とする薄膜を有する物品において、前記金属酸化物薄膜は炭素含有率が 0. 1 ~ 5 質量%であることを特徴とする物品。
- 4 9. 前記金属酸化物を主成分とする薄膜は、前記金属酸化物薄膜は炭素含有率が 0. 2 ~ 5 質量%であることを特徴とする請求の範囲第 4 8 項に記載の物品。
- 20 5 0. 前記金属酸化物を主成分とする薄膜は、炭素含有率が 0. 3 ~ 3 質量%であることを特徴とする請求の範囲第 4 9 項に記載の物品。
- 5 1. 前記酸化金属は酸化チタンであることを特徴とする請求の範囲第 4 8 項か

ら第50項のいずれか1項に記載の物品。

52. 前記酸化チタンを主成分とする薄膜の屈折率が2.2以上であることを特徴とする請求の範囲第51項に記載の物品。

53. 前記酸化金属は酸化ケイ素であることを特徴とする請求の範囲第48項から第52項のいずれか1項に記載の物品。

54. 基材上に反射防止膜を有する光学フィルムにおいて、前記反射防止膜は、屈折率が2.2以上であって炭素含有率が0.1～5質量%の酸化チタンを主成分とする高屈折率層を有することを特徴とする光学フィルム。

55. 前記高屈折率層の炭素含有率が0.2～5質量%であることを特徴とする請求の範囲第54項に記載の光学フィルム。

56. 前記高屈折率層の炭素含有率が0.3～3質量%であることを特徴とする請求の範囲第55項に記載の光学フィルム。

57. 前記反射防止膜は、さらに屈折率が1.3～1.5であって酸化ケイ素を主成分とする低屈折率層を有することを特徴とする請求の範囲第54項から第56項のいずれか1項に記載の光学フィルム。

58. 前記基材がセルロースエステルを含有することを特徴とする請求の範囲第54項から第57項のいずれか1項に記載の光学フィルム。

59. 前記基材が可塑剤を含有することを特徴とする請求の範囲第58項に記載の光学フィルム。

60. 前記基材は、クリアハードコート層または防眩層をその表面に有することを特徴とする請求の範囲第58項から第59項に記載の光学フィルム。

61. 導電性母材を誘電体で被覆した誘電体被覆電極において、前記誘電体の空

隙率が10体積%以下であることを特徴とする誘電体被覆電極。

62. 導電性母材を誘電体で被覆した誘電体被覆電極において、前記誘電体の空隙率が8体積%以下であることを特徴とする請求の範囲第61項に記載の誘電体被覆電極。

5 63. 前記電極は、耐熱温度が100℃以上であることを特徴とする請求の範囲第61項または第62項に記載の誘電体被覆電極。

64. 前記電極は、前記導電性母材と前記誘電体の線熱膨張係数の差が $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第61項から第63項のいずれか1項に記載の誘電体被覆電極。

10 65. 前記誘電体の厚みが、0.5～2mmであることを特徴とする請求の範囲第61項から第64項のいずれか1項に記載の誘電体被覆電極。

66. 前記誘電体が、比誘電率6～45の無機化合物であることを特徴とする請求の範囲第61項から第65項のいずれか1項に記載の誘電体被覆電極。

15 67. 前記誘電体は、セラミックスを溶射した後、さらに無機化合物で封孔処理されていることを特徴とする請求の範囲第61項から第66項のいずれか1項に記載の誘電体被覆電極。

68. 前記セラミックスがアルミナを主成分とすることを特徴とする請求の範囲第67項に記載の誘電体被覆電極。

20 69. 前記封孔処理の無機化合物は、ゾルゲル反応により硬化して形成されたものであることを特徴とする請求の範囲第67項または第68項に記載の誘電体被覆電極。

70. 前記ゾルゲル反応が、エネルギー処理により促進されたことを特徴とする

請求の範囲第 6 9 項に記載の誘電体被覆電極。

7 1. 前記エネルギー処理が、2 0 0℃以下の熱処理またはUV照射であることを特徴とする請求の範囲第 7 0 項に記載の誘電体被覆電極。

5 7 2. 前記封孔処理の無機化合物がゾルゲル反応後に 6 0 モル%以上の SiO_x を含有することを特徴とする請求の範囲第 6 9 項から第 7 1 項のいずれか 1 項に記載の誘電体被覆電極。

7 3. 前記誘電体の表面が研磨処理によって表面仕上げをされていることを特徴とする請求の範囲第 6 1 項から第 7 2 項のいずれか 1 項に記載の誘電体被覆電極。

10 7 4. 前記誘電体の表面粗さ R_{max} が 1 0 μm 以下であることを特徴とする請求の範囲第 7 3 項に記載の誘電体被覆電極。

7 5. 前記電極が、冷却手段を有し、前記冷却手段は、前記電極の導電性導電性母材内部に冷却水の通路を有し、該通路に冷却水を通して冷却する構成であることを特徴とする請求の範囲第 6 1 項から第 7 4 項のいずれか 1 項に記載の誘電体被覆電極。

15 7 6. 前記電極が、角柱型であることを特徴とする請求の範囲第 6 1 項から第 7 5 項のいずれか 1 項に記載の誘電体被覆電極。

7 7. 対向する 2 種の電極間に基材を位置させ、大気圧または大気圧近傍の圧力下において、前記電極間に電圧を印加して放電させることにより、反応性ガスをプラズマ状態とし、前記基材を前記プラズマ状態の反応性ガスに晒すことによって、
20 前記基材上に薄膜を形成するプラズマ放電処理装置において、

前記対向する 2 種の電極の少なくとも一方が請求の範囲第 6 1 項から第 7 6 項のいずれか 1 項に記載の誘電体被覆電極であることを特徴とするプラズマ放電処

理装置。

78. 前記基材が長尺フィルムであって、少なくとも前記対向する電極の一方が前記長尺フィルムと接触し、前記基材の搬送方向に回転する一つのロール電極であり、前記一つのロール電極と対向する電極は、前記誘電体被覆電極を複数配置した電極群であることを特徴とする請求の範囲第77項に記載のプラズマ放電処理装置。

79. 前記ロール電極も前記誘電体被覆電極であることを特徴とする請求の範囲第78項に記載のプラズマ放電処理装置。

80. 前記ロール電極の前記基材と接する面の表面粗さが $R_{max} 10 \mu m$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第78項または第79項に記載のプラズマ放電処理装置。

81. 前記電極の放電面積が $1000 cm^2$ 以上であることを特徴とする請求の範囲第77項から第80項のいずれか1項に記載のプラズマ放電処理装置。

82. 前記電極の長さが、前記基材の長さより長いことを特徴とする請求の範囲第77項から第81項のいずれか1項に記載のプラズマ放電処理装置。

83. 前記一つのロール電極および前記電極群に対し、少なくとも一つの電源が接続され、前記電源の供給できるトータル電力が $15 kW$ 以上であることを特徴とする請求の範囲第77項から第81項のいずれか1項に記載のプラズマ放電処理装置。

84. 対向する2種の電極間に基材を位置させ、大気圧または大気圧近傍の圧力下において、前記電極間に電圧を印加して放電させることにより、反応性ガスをプラズマ状態とし、前記基材を前記プラズマ状態の反応性ガスに晒すことによって、

前記基材上に薄膜を形成するプラズマ放電処理装置において、

前記基材が長尺フィルムであって、少なくとも前記対向する電極のうち片側が前記長尺フィルムと接触し、且つ、前記長尺フィルムの搬送方向に回転するロール電極であり、

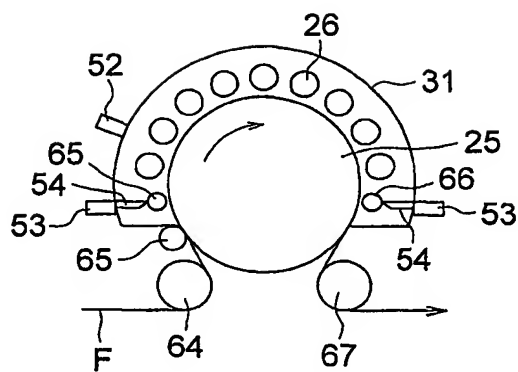
- 5 少なくとも前記ロール電極と対向する電極は、導電性母材が誘電体で被覆された誘電体被覆電極であり、

少なくとも前記ロール電極の前記基材と接触する面の表面粗さ R_{max} が $10 \mu m$ 以下であることを特徴とするプラズマ放電処理装置。

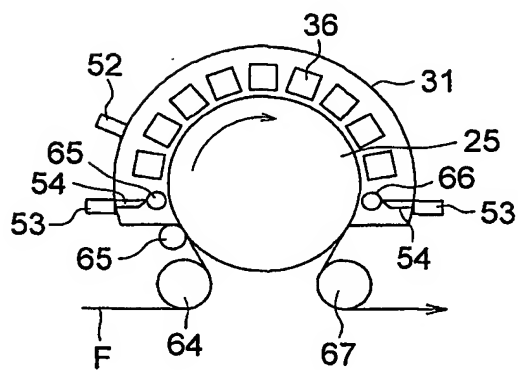
85. 前記ロール電極の前記基材と接触する面の表面が研磨処理されていること
10 を特徴とする請求の範囲第84項に記載のプラズマ放電処理装置。

86. 前記誘電体被覆電極が、請求の範囲第61項から第76項のいずれか1項に記載のプラズマ放電処理装置。

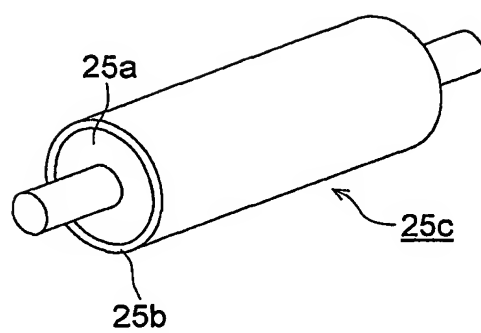
第 1 図



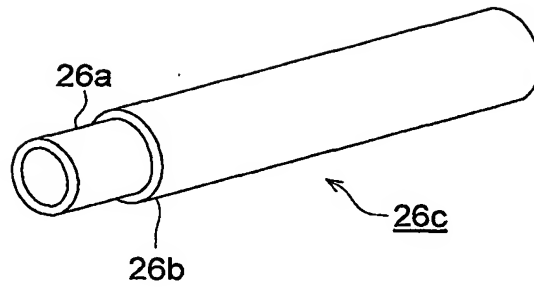
第 2 図



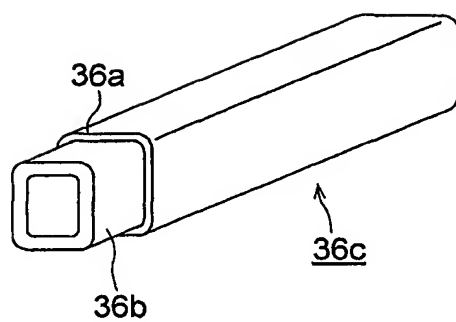
第 3 図



第 4 図



第 5 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/JP01/10666

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C16/505, G02B1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C16/00-56, G02B1/10, H01L21/205, H05H1/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2002 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2002 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2002 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|---------------------------|
| X | EP, 997926; A2 (Matsushita Electric Works, Ltd.), 03 May, 2000 (03.05.00), Par. Nos. [0017], [0031], [0032], [0049]; Example 8 & JP 2000-200697 A | 1-7, 9, 18-21 |
| Y | Par. Nos. [0017], [0031], [0032], [0050]; Example 8 | 28-47 |
| A | JP 2000-200697 A | 8, 10-17, 22-27, 48-86 |
| X | JP, 2000-338307, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 08 December, 2000 (08.12.00), Claims (Family: none) | 48-60 |
| Y | | 28-47 |
| A | JP, 2000-309871, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 07 November, 2000 (07.11.00), Full text (Family: none) | 1-47, 61-86 |
| A | JP, 11-191500, A (Konica Corp.), 13 July, 1999 (13.07.99), Full text (Family: none) | 1-47, 61-86 |
| A | JP, 10-195665, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 28 July, 1998 (28.07.98), Full text (Family: none) | 1-47, 61-86 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
28 February, 2002 (28.02.02)Date of mailing of the international search report
12 March, 2002 (12.03.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP01/10666

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| P, X | JP, 2001-181844, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 03 July, 2001 (03.07.01), Example Column (Family: none) | 84, 85 |

Continuation of Box No. II of Continuation of first sheet (1)

"The special technical feature" of Claims 1-47 is discharging by supplying a power of $1\text{W}/\text{cm}^2$ or more to form a dense and uniform film over a wide area. "The special technical feature" of Claims 61-83 is providing an electrode endurable to a high-power film formation to execute the invention defined in Claims 1-47. "The special technical feature" of Claims 48-60 is adding a predetermined concentration of carbon to enhance adhesiveness and film flexibility. "The special technical feature" of Claims 84-86 is adjusting the surface roughness of an electrode surface at a predetermined value to stabilize the discharged state. There is no technical relationship among these groups of inventions involving one or more of the same or corresponding special technical features and therefore these inventions are not so linked as to form a single general inventive concept.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JF01/10666

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
(See extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C23C16/505, G02B1/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C23C16/00-56, G02B1/10, H01L21/205, H05H1/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|--|
| X Y A | EP 997926 A2 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD.) 2000.05.03, [0017], [0031], [0032], [0049], EXAMPLE8, &JP 2000-200697 A, [0017], [0031], [0032], [0050], 実施例8 | 1~7, 9, 18 ~21 28~47 8, 10~17, 22 ~27, 48~86 |
| X Y | JP 2000-338307 A (大日本印刷株式会社) 2000.12.08, 特許請求の範囲, (ファミリーなし) | 48~60 28~47 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.02.02

国際調査報告の発送日

12.03.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮澤 尚之



4 G

9 2 7 8

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | JP 2000-309871 A (積水化学工業株式会社) 2000.11.07, 全文, (ファミリーなし) | 1~47, 61~86 |
| A | JP 11-191500 A (コニカ株式会社) 1999.07.13, 全文, (ファミリーなし) | 1~47, 61~86 |
| A | JP 10-195665 A (積水化学工業株式会社) 1998.07.28, 全文, (ファミリーなし) | 1~47, 61~86 |
| P、X | JP 2001-181844 A (積水化学工業株式会社) 2001.07.03, 実施例欄, (ファミリーなし) | 84, 85 |

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1~47の「特別な技術的特徴」は、大面積に緻密な均一な製膜を行うために、 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 以上の電力を供給して放電することに関し、請求の範囲61~83の「特別な技術的特徴」は、請求項1~47に記載された発明を実施するために、ハイパワーな製膜に耐える電極を提供することに関する。これに対して、請求の範囲48~60の「特別な技術的特徴」は、密着性と膜の柔軟性を高めるために、所定濃度の炭素を含有させることに関し、また、請求の範囲84~86の「特別な技術的特徴」は、放電状態を安定にするために、電極表面の表面粗さを所定値にすることに関するものである。これらの発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。